

Laserinduzierte Plasmaspektroskopie an Glas- und Mineralschmelzen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Anna-Maria Matiaske

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:

Prof. Stefan Hecht, Ph.D.

Gutachter:

1. Prof. Ulrich Panne

2. Prof. Janina Kneipp

Tag der mündlichen Prüfung: 15.10.2014

Danksagung

Diese Arbeit wurde an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in der Abteilung I „Analytische Chemie, Referenzmaterialien“ in Kooperation mit der Humboldt Universität zu Berlin angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich während meiner Arbeit begleitet und unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Ulrich Panne für die Bereitstellung und Betreuung des interessanten Themas. Dr. Igor Gornushkin und Dr. Jens Riedel danke ich sehr für ihre Hilfestellung bei allen theoretischen und praktischen Problemen und für viele lebhafte und produktive Diskussionen. Für ihre stete Unterstützung bedanke ich mich auch bei Prof. Dr. Janina Kneipp und Dr. Michael Maiwald.

Meinen Kollegen Sven Merk, Virginia Merk, Jonas Schenk, Andreas Kühn und Christoph Scholz möchte ich ganz herzlich für die fröhliche Atmosphäre und die gute Zusammenarbeit danken, immer unter unserem Büro-Motto: „Miteinander reden hilft“.

Bei Maïke Müller, Marek Höhse, Dr. Merwe Albrecht, Alexander Kadenkin, Aleksandr Demidov und Arne Stindt und meiner gesamten meiner Arbeitsgruppe 1.0 „Optische Spektroskopie“ möchte ich mich herzlich bedanken für viele anregende Diskussionen und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Weiterhin danke ich meinem Forschungspraktikanten Holger Hoffmann für seine Arbeit.

Dr. Christian Adam, Dr. Rudolf Brenneis, Dr. Burkart Adamczyk und der ganzen Arbeitsgruppe 4.4 „Thermochemische Reststoffbehandlung und Wertstoffrückgewinnung“ danke ich sehr für die Möglichkeit, Messungen am elektrischen Lichtbogenofen durchführen zu können. Die nette und hilfsbereite Atmosphäre in der Gruppe habe ich sehr geschätzt. Adib Hanna danke ich herzlich für Unterstützung bei technischen Problemen aller Art. Frau Grabner danke ich für die ICP-Messungen.

Bei Dr. Markus Ostermann, Matthias Michaelis, Thorsten Giray und Heike Strehlau der Arbeitsgruppe 1.4 möchte ich mich für die Durchführung der RFA-Messungen und Rekonstitutionsanalyse bedanken und die Möglichkeit, Messungen an der portablen RFA durchführen zu können.

Weiterhin möchte ich mich bei Monika Klinger bedanken für die Hilfe bei der Konstruktion des LIBS-Wagens. Aus der Werkstatt bedanke ich mich bei Herrn Hirsch, Herrn Heimbach, Christoph Naese und Sven Schlau für die präzisen Konstruktionen und ihre stete Hilfsbereitschaft.

Bei meinem Mitbewohner Gunnar Schwarz bedanke ich mich ganz herzlich für die moralische Unterstützung und für hilfreiche fachliche Diskussionen.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, meinem Bruder und meinen Freunden, die mir jederzeit mit Unterstützung und Verständnis zur Seite standen.

Mein letzter Dank gilt meinem Partner Stephan Rölke, der mich immer bestärkt und mit großer Anteilnahme am Gelingen dieser Arbeit unterstützt hat.

Abstract

Inorganic industrial wastes often contain heavy metals and are produced in large quantities. From an ecological and economical viewpoint it is not reasonable to deposit these wastes when global demand for raw materials is rising.

The reduction process in the electric arc furnace offers a sustainable method to recover these metals. In this process, the waste material is first molten, then the heavy metal oxides are reduced to their respective metals. The metal phase has a higher density than the mineral phase and sinks to the bottom of the melt from where it can be recovered and reused. The now low-polluted mineral phase can be reused as high quality building material. However, the energy consumption of the process is very high and the detailed reactions and dynamics are not yet fully understood. Laser induced breakdown spectroscopy is a feasible technique that can provide online-measurements inside a furnace, enabling us to increase understanding and thus optimize the process.

In a theoretical investigation with a simple plasma model, it has been shown that intensity fluctuations of LIBS can be compensated by normalizing the line used for analysis with a saturated line from a matrix element.

For LIBS-measurements inside the electric arc furnace, a mobile double pulse LIBS-system that can be operated in an industrial environment was built and tested. First, important experimental parameters were optimized in the laboratory. Glass was used as a model system for slags due to its lower melting point. Limits of detection in the ppm-region were achieved for solid and liquid glass, which is sufficient sensitivity for recycling slags. Furthermore, two methods were developed to quantify a liquid using solids as standards.

To improve the sensitivity of LIBS, double-pulse measurements were conducted. Signal enhancements of up to 5.1 were achieved compared to single pulse. For liquid glass the signal enhancement was higher than for solid glass.

Apart from emissions from atoms and ions in the plasma, diatomic molecules can emit specific light. The species CaCl, MgO, YO and ZrO were identified in the plasma and their emissions simulated. These emissions could be used to quantify large element concentrations.

The mobile LIBS-cart was then used for the measurements in an electric arc furnace. The collection of the emitted light was done by a cassegrain mirror telescope. The sensitivity using solid standards was in the ppm-region and thus sufficient despite the difficult experimental conditions.

Several experiments showed, that concentration changes in the melt can be monitored by LIBS. When stepwise adding manganese and chromium oxide to the melt, the respective LIBS intensity increased linearly. The reduction by carbon and subsequent sedimentation of manganese was hindered, because carbon was oxidized by air. When introducing the carbon through a tube using argon, LIBS showed only a slight decrease in Mn concentration. This was confirmed by the analysis of scoop samples, which were taken during the melt.

The reduction and separation of chromium was successful and also successfully monitored by LIBS. LIBS however measures the surface of the melt, its composition can differ from the bulk during separation of the metal phase.

It was shown that LIBS can monitor concentration changes in the melt of an electric arc furnace. The results of the measurements can be used to optimize the process.

Zusammenfassung

Anorganische industrielle Abfallprodukte sind oft stark mit Schwermetallen belastet und fallen in großen Mengen an. Das Deponieren dieser Abfälle bei steigendem Rohstoffbedarf ist aus ökologischer und ökonomischer Sicht nicht sinnvoll.

Eine umweltverträgliche Methode der Rückgewinnung bietet die thermische Behandlung im elektrischen Lichtbogenofen. Hierbei wird der Abfallstoff zuerst geschmolzen, dann werden die Metalloxide mit einem Reduktionsmittel reduziert. Die metallische Phase sinkt zum Boden der Schmelze und kann so von der mineralischen Phase abgetrennt werden. Die nun schadstoffarme mineralische Phase kann als hochwertiger Bauzusatzstoff eingesetzt werden. Der Prozess ist jedoch energieaufwändig und die zeitlichen Abläufe während der Behandlung sind noch nicht vollständig geklärt. Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS) ist hierfür eine geeignete *in situ*-Messtechnik und soll dabei helfen, das Verständnis der ablaufenden Prozesse zu verbessern und die Methode zu optimieren.

In theoretischen Untersuchungen mit einem einfachen Plasmamodell wurde gezeigt, dass die Güte von LIBS-Messungen durch Normierung auch mit einer gesättigten Linie eines Matrixelementes verbessert werden können.

Für LIBS-Messungen im elektrischen Lichtbogenofen wurde ein mobiles Doppelpuls-LIBS-System entwickelt und getestet, welches unter industriellen Bedingungen betrieben werden kann. Im Labor wurden zunächst wichtige Messparameter wie Interpulszeit und Verzögerungszeit optimiert. Als Modellsystem für Schlacken wurden hier Glasproben mit einem niedrigen Schmelzpunkt verwendet.

Für festes und flüssiges Glas wurden Nachweisgrenzen im ppm-Bereich erreicht, was für die Gehalte in Schlackeproben ausreicht. Ferner wurden zwei Methoden entwickelt, Flüssigkeiten mit Hilfe von festen Standards zu quantifizieren. Um die Empfindlichkeit von LIBS zu verbessern, wurde Doppelpuls-LIBS untersucht. Es konnte eine Verstärkung des Signals um das 5,1 fache erreicht werden.

Es konnten auch Emissionen der Moleküle CaCl , MgO , YO und ZrO in LIBS-Plasmen identifiziert und simuliert werden. Eine mögliche Verwendung der Molekülemissionen stellt die Quantifizierung sehr hoher Elementgehalte dar.

Für die Messungen am elektrischen Lichtbogenofen wurde das konstruierte mobile LIBS-System verwendet. Die Sammlung des vom Plasma emittierten Lichts erfolgte mit einem Spiegelteleskop der Cassegrain-Bauweise. Die Empfindlichkeit des Systems erwies sich trotz der schwierigen experimentellen Bedingungen für festes Glas mit Nachweisgrenzen im ppm-Bereich als ausreichend.

In mehreren Schmelzversuchen wurden schrittweise Mangan- und Chromoxid zur Schmelze gegeben, was in einen linearen Anstieg der LIBS-Signale resultierte. Die geplante Reduktion des Manganoxids durch Kohlenstoff wurde durch die Oxidation des Kohlenstoffs durch Luftsauerstoff erschwert, auch nach Einblasen des Kohlenstoffs mit Hilfe von Argon zeigte LIBS nur eine geringe Senkung der Mn-Konzentration an. Dies wurde durch die Analyse von Löffelproben bestätigt. Die Reduktion und Separation von Chrom gelang und konnte mit LIBS verfolgt werden. LIBS misst jedoch nur an der Oberfläche, deren Zusammensetzung sich während der Trennung der metallischen Phase von der unteren Schichten unterscheiden kann.

Es konnte gezeigt werden, dass man mit LIBS Konzentrationsverläufe im elektrischen Lichtbogenofen verfolgen und aus den Ergebnissen Schlussfolgerungen für eine Verbesserung der Methode ziehen kann.

Inhaltsverzeichnis

1	Problemstellung und Motivation	1
1.1	Abfallbehandlung im elektrischen Lichtbogenofen	1
1.2	Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie	2
1.3	Zielstellung	3
2	Theoretischer Teil	4
2.1	Grundprinzip von LIBS	4
2.1.1	Eigenschaften und Anwendungen	6
2.2	Doppelpuls-LIBS	9
2.3	Instrumentierung von LIBS	13
2.4	LIBS an Schmelzen	17
2.5	Thermochemische Behandlung von Abfallstoffen	21
2.6	Der elektrische Lichtbogenofen	22
2.6.1	Abfallbehandlung im elektrischen Lichtbogenofen	23
2.7	Glas und Glasübergang	26
3	Experimentelles	30
3.1	Instrumentelle Komponenten für LIBS	30
3.2	Technische Daten des Lichtbogenofens	30
3.3	Analytische Methoden zur Validierung der LIBS-Ergebnisse	33
3.3.1	Elementmethoden	33
3.3.2	Kalorimetrische Methoden	35
3.4	Proben	35
3.4.1	Herstellung der mineralischen Proben	36
3.5	Datenverarbeitung, Statistik und verwendete Software	38
4	Ergebnisse	41
4.1	Theoretische Untersuchungen	41
4.1.1	Normierung der LIBS-Signale	41
4.1.2	Modellierung eines Plasmas	42
4.1.3	Simulation einer Kalibrierung	45
4.2	Planung und Aufbau des LIBS-Systems	50
4.2.1	Experimenteller Aufbau	50
4.2.2	Bestimmung der absoluten Verzögerungszeit	53
4.3	Statistische Untersuchungen am LIBS-Plasma	55
4.3.1	Einfluss der Laserpulsanzahl	55
4.3.2	Puls-zu-Puls-Fluktuationen	57

Inhaltsverzeichnis

4.4	Doppelpuls-LIBS an flüssigem Glas	61
4.4.1	Optimierung der Messparameter	61
4.4.2	Kalibrierungen und Nachweisgrenzen	64
4.4.3	Kreuzvalidierung	70
4.5	Kalibrierung einer Flüssigkeit mit festen Standards	71
4.5.1	Quantifizierung der Schmelze mittels Ein-Punkt-Kalibrierung und Kalibrierungstransfer	72
4.5.2	Quantifizierung von Flüssigkeiten mit einer Kalibrierung aus fes- ten Standards	75
4.6	Nutzung von Molekülemissionen für die Quantifizierung hoher Ele- mentgehalte	79
4.7	Temperaturabhängige Messungen	87
4.7.1	Temperaturabhängigkeit des LIBS-Signals	88
4.7.2	Temperaturabhängigkeit der Interpulszeit	95
4.8	Messungen am elektrischen Lichtbogenofen	99
4.8.1	Messaufbau am Lichtbogenofen	99
4.8.2	Kalibrierung und Nachweisgrenzen	101
4.8.3	Online-Messungen während der Schmelze im Lichtbogenofen . .	103
4.8.4	Nutzung der Lichtbogen-Emissionen für die Quantifizierung der Schmelze	119
5	Zusammenfassung und Ausblick	123

1 Problemstellung und Motivation

Eines der großen Umweltprobleme des 21. Jahrhunderts stellt die Beseitigung des weltweit anfallenden Abfalls dar. Abfall ist dabei laut Artikel 3 Absatz 1 der Richtlinie 2008/98/EG des Europäischen Parlaments „jeder Stoff oder Gegenstand, dessen sich sein Besitzer entledigt, entledigen will oder entledigen muss“ [133]. Besonders problematisch sind die gefährlichen Abfälle, da sie die menschliche Gesundheit und die Umwelt gefährden können, wenn sie nicht sicher behandelt und beseitigt werden [57]. Darunter fallen beispielsweise auch industrielle anorganische und mineralische Abfälle, wie Schlacken, Aschen und Filterstäube. Sie fallen in großen Mengen an und sind oft stark mit Schwermetallen belastet.

Im Jahr 2010 wurden in der EU-27 94,5 Millionen Tonnen gefährliche Abfälle erzeugt. Der energetischen Verwertung oder Verbrennung wurden 13,2 % der in Europa behandelten Abfälle zugeführt, 39,2 % wurden nicht-energetisch verwertet [57]. Fast die Hälfte, also 47,7 % der gefährlichen Abfälle, wurden beseitigt, das heißt zumeist deponiert oder als Verfüllung im Bergbau genutzt.

Das Deponieren von schwermetallhaltigen Abfallstoffen bei gleichzeitig steigendem Rohstoffbedarf ist sowohl aus ökologischer als auch ökonomischer Sicht nicht sinnvoll. Insbesondere die Hightech-Industrie benötigt in steigendem Maße Metalle der Seltenerden, Schwermetalle werden als Legierungsbestandteile benötigt. Im Sinne einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft müssen Wege gefunden werden, diese Rückstände als Rohstoffquelle nutzbar zu machen.

1.1 Abfallbehandlung im elektrischen Lichtbogenofen

Abfallstoffe, wie zum Beispiel Schlacke aus der Stahlherstellung, Flugaschen oder Filterstäube aus Verbrennungsanlagen, enthalten produktionsbedingt oft noch wertvolle Metalle wie Chrom, Eisen, Nickel oder Kupfer. Diese liegen als Oxide in der mineralischen Phase gebunden vor.

Die konventionelle Behandlung schwermetallhaltiger Abfallstoffe zielt darauf ab, die Schadstoffe möglichst fest in eine Matrix einzubinden, damit diese nicht durch Wasser herausgelöst werden und in die Umwelt gelangen können [47, 110].

Eine umweltverträgliche Möglichkeit der Behandlung von festen, kontaminierten Abfällen stellt die Schmelzreduktion im elektrischen Lichtbogenofen (LBO) dar. Die chemisch gebundenen Wertstoffe werden durch Reduktion in der Schmelze herausgelöst und wiedergewonnen. Die mineralische Phase wird dabei gleichzeitig so aufbereitet, dass sie als hochwertiger Füll- oder Baustoff eingesetzt werden kann. Zudem wer-

den toxischen organischen Verbindungen, die durch die Entstehungsprozesse enthalten sein können, durch die hohen Temperaturen zerstört.

Somit kann der Recyclingprozess im elektrischen Lichtbogenofen dabei helfen, im Sinne einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft neue potentielle Rohstoffquellen zu erschließen. Der Prozess ist jedoch durch die hohen Temperaturen, die benötigt werden, sehr energieaufwändig. Weiterhin sind die genauen zeitlichen Abläufe der Reaktionen während der Behandlung noch nicht vollständig geklärt.

1.2 Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS, engl. *laser-induced breakdown spectroscopy*) ist eine analytische Methode zur Bestimmung von Elementgehalten in einer Probe. Sie gehört zur Klasse der Atomemissionsspektroskopie, bei der Licht aus der Relaxation von angeregten Atomen oder Ionen Rückschlüsse auf die Zusammensetzung einer Probe erlaubt.

Der auf die Probenoberfläche fokussierte Laserpuls verdampft, atomisiert, ionisiert und regt das Material thermisch an. Die hohe Energiedichte erzeugt dort ein kurzlebiges, strahlendes Plasma. Das Licht, das vom Plasma ausgesendet wird, wird spektral aufgespalten und von einer Kamera detektiert. Es enthält die charakteristische Strahlung der Atome und Ionen aus der Probe. LIBS ist sowohl zur qualitativen wie zur quantitativen Analyse geeignet.

LIBS ist eine Multielementmethode, die es erlaubt, nahezu alle Elemente gleichzeitig zu erfassen. Im Vergleich zu röntgenspektroskopischen Methoden sind auch leichte und elektronenarme Elemente wie Aluminium, Lithium oder Wasserstoff messbar.

An die Probe werden dabei kaum Anforderungen gestellt. Es können Proben jedes Aggregatzustandes gemessen werden [38, 53, 77, 130], die elektrische Leitfähigkeit der Probe spielt für LIBS im Gegensatz zu Methoden wie der Funkenspektrometrie oder der Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES, engl. *glow discharge optical emission spectroscopy*) keine Rolle, da die Anregung mit Photonen geschieht.

Ein wichtiger Vorteil der rein optischen Anregung ist, dass für LIBS in der Regel kaum Probenvorbereitung benötigt wird, was sich günstig auf den zeitlichen und materiellen Aufwand der Methode auswirkt. Messungen können mit einer guten zeitlichen Auflösung durchgeführt werden, da LIBS Messungen sehr schnell sind.

Ein weiterer Punkt der für das Verfahren spricht, ist die Möglichkeit, Proben kontaktlos in einem Abstand zu messen, da sowohl die Anregung als auch die Detektion nur über Licht erfolgt. Dies ist besonders bei gefährlichen, beispielsweise heißen, Stoffen wichtig. Messungen mit einem Abstand bis zu 100 m sind bereits realisiert worden [148].

Trotz vieler Vorzüge, die LIBS zu einem vielversprechenden Werkzeug für die Prozessanalytik macht, besitzt die Methode auch einige Nachteile. So liegt die Empfindlichkeit und Präzision von LIBS hinter anderen analytischen Methoden, wie dem induktiv gekoppelten Plasma mit optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES, engl. *inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy*) oder der Flammen-

Atomabsorptionsspektrometrie (F-AAS, engl. *flame atom absorption spectroscopy*), zurück [134, 181]. Weiterhin ist das Messsignal relativ stark abhängig von den Hauptbestandteilen der Probe [7, 17, 98, 184].

1.3 Zielstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, ein robustes, vielseitiges LIBS-System zu entwickeln und zu testen, welches für die *in situ*-Messung von mehreren Elementen in mineralischen Schmelzen geeignet ist. Es ist dazu bestimmt, den Recyclingprozesses im Lichtbogenofen mittels LIBS zu verfolgen. Dies soll dabei helfen, das Verständnis der ablaufenden Prozesse während der Reduktion im Lichtbogenofen zu verbessern und den Reduktionsprozess im Hinblick auf die Nachdosierung von Additiven und den Energieeintrag zu optimieren.

Für die genaue zeitliche Verfolgung der ablaufenden Reaktionen müssen die Messungen schnell und mit ausreichend hoher Empfindlichkeit und Präzision durchgeführt werden.

Große analytische Herausforderungen sind hierbei die hohe Temperatur, die die Proben haben können, aber auch die industrielle Umgebung, in der die Messungen stattfinden sollen. In der Umgebung von industriellen Öfen wie Lichtbogenöfen ist im Vergleich zu einem analytischen Labor mit schwierigeren Bedingungen zu rechnen. Es besteht eine hohe Belastung durch Staub, der die optischen Komponenten und die Messungen beeinträchtigen kann. Eine bisweilen hohe Umgebungstemperatur und Vibrationen erfordern Widerstandsfähigkeit von allen Komponenten.

Der Einfluss der Probertemperatur über einen großen Bereich und über den Schmelzpunkt hinaus ist bisher noch nicht erforscht worden und soll in dieser Arbeit näher beleuchtet werden.

2 Theoretischer Teil

In diesem Kapitel wird das Grundprinzip von LIBS genauer erklärt, der Mechanismus, die Möglichkeit von Doppelpulsexperimenten, in denen zeitlich direkt aufeinander folgende Laserpulse zur Anregung dienen, sowie die Instrumentierung von LIBS. Des weiteren werden auf die Besonderheiten von LIBS an heißen Schmelzen eingegangen.

Die Funktionsweise des Lichtbogenofens wird erklärt und die Methode des Recyclings von Schlacken. Anschließend soll der Zustand von Glas genauer betrachtet werden, da in dieser Arbeit Gläser als niedrig schmelzende Modells substanz für Schlacken verwendet wurden.

Zum Schluss werden die anderen Methoden genannt, die für Referenzmessungen verwendet wurden und es werden die experimentellen Daten und Parameter der hier vorgestellten Experimente zusammengefasst.

2.1 Grundprinzip von LIBS

LIBS ist eine analytische Methode, die zur Atomemissionsspektroskopie gehört. Zur Verdampfung, Atomisierung, Anregung und Ionisation der Probe dient ein starker Laserpuls, welcher üblicherweise mit einem Linsensystem auf die Probenoberfläche fokussiert wird.

Der Laserpuls trifft auf eine Oberfläche. Wenn diese ihn absorbiert, wird sie stark erhitzt und das Material wird verflüssigt bis es schließlich verdampft. Die Bestrahlungsstärke muss dafür im Bereich von $1 - 10 \text{ GW/cm}^2$ liegen [113, 122]. Bei sehr schneller Erhitzung wird das Probenmaterial über seine Siedetemperatur hinaus erhitzt und wird überkritisch. Dann kann es zu einer explosiven Verdampfung des Probenmaterials kommen, bei welcher auch flüssiges Material hinausgeschleudert wird.

Durch die hohe Temperatur werden einige Atome ionisiert und generieren freie Elektronen, die die Laserenergie über Stöße mit Atomen absorbieren können [122]. Somit wird das Gas weiter erhitzt und weitere Atome ionisiert, was in einer Kettenreaktion schließlich zur Bildung eines Plasmas führt.

Sobald die Bestrahlung durch den Laser endet, beginnt das Plasma abzukühlen. Durch die Expansion und die Interaktion mit der umgebenden Atmosphäre gibt das Plasma Energie ab. Freie Elektronen im Plasma werden durch unelastische Stöße abgebremst und verlieren ihre kinetische Energie in Form von Bremsstrahlung, die spektral kontinuierlich und damit unspezifisch ist. Elektronen und Ionen können außerdem rekombinieren, wodurch ebenfalls kontinuierliche Rekombinationsstrahlung entsteht.

Während das Plasma weiter abkühlt, relaxieren die Atome und Ionen und geben ihre Energie in Form von charakteristischer Strahlung ab. Die Wellenlänge des Photons

2 Theoretischer Teil

entspricht dem Energieunterschied zwischen dem unteren und oberen Energiezustand des elektronischen Übergangs (schematisch in Abb. 2.1 gezeigt). Diese Strahlung ist für jedes Element spezifisch und kann dazu benutzt werden, um qualitativ und quantitativ die Zusammensetzung der Probe zu bestimmen.

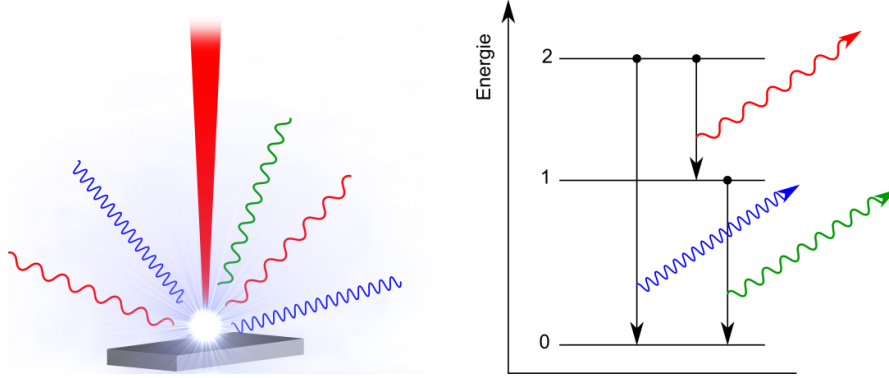


Abbildung 2.1: Schematisierte Plasmaemission und Energieniveauschema der Atom- oder Ionenemission.

Zu Beginn des Plasmas wird sowohl kontinuierliche Strahlung als auch charakteristische Atomemission ausgesendet. Die Intensität der kontinuierlichen Strahlung nimmt jedoch schneller ab als die der Emissionsstrahlung der Atome und Ionen. Dies macht es möglich, durch die Verwendung eines zeitaufgelösten Detektors das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis der Atomemission deutlich zu verbessern. Die zeitliche Verzögerung zwischen dem eingestrahnten Laserpuls und dem Detektionsfenster, in welchem der Detektor Licht erfasst, wird Verzögerungszeit genannt, oft wird aber auch der englische Begriff *delay time* (DT) verwendet. Die optimale Verzögerungszeit ist ein experimenteller Parameter, der von vielen Faktoren abhängt und daher für jedes LIBS-Experiment separat ermittelt werden muss.

Auch quantitative Aussagen über die Probe sind möglich, da die Intensität des Signals proportional zur Anzahl der emittierenden Spezies im Plasma ist, wenn das Plasma bei dieser Wellenlänge optisch dünn ist. Das bedeutet, wenn Licht der entsprechenden Wellenlänge nicht, oder nur zu einem kleinen Teil vom Plasma wieder absorbiert wird.

Bei einer bestimmten Plasmatemperatur T liegt ein gewisser Teil der Atome ionisiert vor, dieser Teil wird von durch die Saha-Gleichung beschrieben. Das Verhältnis zwischen ionisierten zu neutralen Teilchen n_{El}^+/n_{El}^0 hängt von der Elektronendichte n_e , der thermischen Wellenlänge Λ , den Zustandssummen Z , der Ionisationsenergie E_{El} und der Temperatur T ab:

$$\frac{n_{El}^+ \cdot n_e}{n_{El}^0} = \frac{2}{\Lambda^3} \cdot \frac{Z_{El}^+}{Z_{El}^0} \cdot e^{-\frac{E_{El}}{kT}} \quad (2.1.1)$$

2 Theoretischer Teil

Ferner liegen die Atome und Ionen gemäß der Boltzmann-Statistik (2.1.2) in angeregten Zuständen vor.

$$n_i = n \frac{g_i}{Z} e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (2.1.2)$$

Die Anzahl der angeregten Teilchen n_i hängt von der Entartung des angeregten Zustands g_i , der Zustandssumme Z , der Energie E_i und der Temperatur T ab. Die Boltzmann-Konstante ist mit k bezeichnet.

Sofort nach der Bildung beginnt das Plasma durch den hohen Druck und Temperatur zu expandieren. Unter Normaldruck muss es dafür das umgebende Gas verdrängen. Durch die sehr schnelle Expansion am Anfang wird eine Schockwelle ausgelöst, die sich etwa mit dem 1000-fachen der Schallgeschwindigkeit ausbreitet und sich im weiteren Verlauf vom Plasma ablöst [9]. Durch den äußeren Druck verliert sie an Geschwindigkeit, bis sie sich schließlich als Schallwelle weiter fortpflanzt. Das Durchbrechen der Schallmauer ist bei Laserplasmen als Knall zu hören.

Abhängig von der lokalen Plasmatemperatur befinden sich also immer einige Atome und Ionen im Grundzustand. LIBS-Plasmen sind in der Regel kurzlebig, hochdynamisch und überdies räumlich stark inhomogen. So befinden sich in den kühlen Außenregionen des Plasmas Atome und Ionen, die weniger stark angeregt sind. Diese können die von anderen Teilchen des gleichen Elements emittierte Strahlung wieder absorbieren. Befinden sich im Plasma sehr viele Teilchen eines Elementes, das heißt wenn die Konzentration in der Probe hoch ist, so steigt die von außerhalb des Plasmas gemessene Intensität nicht mehr linear mit der Konzentration des Elementes in der Probe. Dieser Effekt wird Selbstabsorption genannt und ist von der Lage des unteren der beteiligten Energieniveaus des strahlenden Übergangs abhängig. So können verschiedene Linien für die Quantifizierung in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen geeignet sein.

2.1.1 Eigenschaften und Anwendungen

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, hat LIBS einige Eigenschaften, die es von anderen analytischen Techniken abhebt und für die Prozessanalytik besonders eignet.

Die Art der Probe spielt für LIBS eine untergeordnete Rolle, sie kann jeden beliebigen Aggregatzustand haben, auch Materialien unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeit können gemessen werden.

Die Materialeigenschaften wirken sich jedoch auf die Absorption des Lasers in die Probe und damit auf die Ablationseffizienz und die Messempfindlichkeit aus. So können beispielsweise Metalle mit einer höheren Empfindlichkeit gemessen werden, da sie durch ihren Bindungscharakter frei bewegliche Elektronen haben, die das Laserlicht gut absorbieren können. Elektrische Leiter haben in der Regel eine geringere Plasmabildungsschwelle als Nichtleiter. So kann die gleiche Konzentration eines Elementes in verschiedenen Matrices unterschiedliche Signalintensitäten hervorrufen. Der Einfluss der Hauptbestandteile der Probe auf das LIBS-Signal wird Matrixeffekt genannt [4, 42, 92, 170]. Er kann vermieden werden, indem eine Kalibrierung mit der gleichen Matrix durchgeführt wird, die auch in den Proben vorliegt.

2 Theoretischer Teil

Die meisten LIBS-Messungen werden an Luft unter Normaldruck ausgeführt. Unter verringertem Druck oder Vakuum können sie ebenfalls durchgeführt werden. Eine Edelgasatmosphäre über der Probe kann eine Signalverbesserung bewirken [55].

Wird der Druck des Gasraums über der Probe verringert, so können die Schockwelle und das Plasma leichter expandieren, da weniger Energie aufgewendet werden muss, das umgebende Gas zu verdrängen. Dies führt zu einer erhöhten Signalintensität [40, 41, 39, 44, 55]. Bei sehr geringem Druck oder Vakuum expandiert das Plasma sehr schnell und kühlt dabei sehr schnell ab, was zu einer geringen Signalintensität führt [81].

LIBS kann auch unter Wasser eingesetzt werden. Dies führt aber dazu, dass das Plasma durch den hohen Druck schnell kollabiert und dadurch mit einer geringeren Signalintensität einhergeht. Bessere Ergebnisse werden mit Doppelpuls-LIBS erzielt, welches zunächst eine Gasblase erzeugt, in welche das zweite Plasma hinein expandieren kann [45].

Eine Eigenschaft, die bislang keine andere analytische Technik bietet, ist die Möglichkeit, die Elementzusammensetzung einer entfernten Probe zu analysieren [148]. Labor-Systeme haben üblicherweise einen Abstand zwischen der Probenoberfläche und der fokussierenden Linse von wenigen Zentimetern. Die Benutzung von optischen Bauteilen mit größerem Durchmesser erlauben aber auch, mit einer Entfernung von mehreren Metern empfindlich zu messen [10, 104, 132, 149, 171]. Wird zur Detektion des Plasmalichts ein Teleskop benutzt, ist auch ein Abstand von 100 m möglich [129].

Durch ein hohes spektrales Auflösungsvermögen von Spektrometern gelang es, Isotopenverhältnisse von bestimmten Elementen zu bestimmen. Durch den Isotopeneffekt sind die Emissionslinien der Spezies leicht zueinander verschoben und können mit einem Spektrometer mit genügend hoher Auflösung voneinander getrennt werden. Dies macht Anwendungen im Bereich der nuklearen Sicherheit zugänglich [50, 54, 118, 146].

Eine wichtige Eigenschaft von LIBS ist die hohe Geschwindigkeit mit der Messungen durchgeführt werden können. So dauert eine Messung mit einem einzelnen Laserpuls je nach Instrumentierung etwa einige Mikrosekunden bis zu einer Sekunde. Für genauere Messungen können beliebig viele Laserpulse akkumuliert werden. Für viele Anwendungen sind Zeitauflösung oder Messungen in Echtzeit entscheidend. Zum Beispiel konnte LIBS bereits erfolgreich zur schnellen Klassifizierung von Objekten auf einem Fließband eingesetzt werden [28, 76, 123, 165].

Die Instrumentierung von LIBS ist, verglichen mit Methoden wie dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP), einfach. Benötigt werden prinzipiell ein gepulster Laser, ein Spektrometer als dispersives Element mit Detektor und optische Komponenten zum Fokussieren des eingestrahnten Lasers und zum Kollimieren des vom Plasma emittierten Lichtes. Diese Einfachheit erlaubt viele verschiedene Möglichkeiten der Instrumentierung, was es ermöglicht, die Methode individuell auf viele verschiedene Fragestellungen zu optimieren. Auch die Miniaturisierung von LIBS ist möglich und gestattet es, mobile und tragbare Geräte zu bauen [78]. Die große Variabilität hat aber auch den Nachteil einer geringen Standardisierung der Messsysteme und macht die Vergleichbarkeit der Messungen untereinander schwierig.

2 Theoretischer Teil

Die Empfindlichkeit von LIBS ist Gegenstand vieler Veröffentlichungen. Die Nachweisgrenzen der wichtigsten Elemente liegen in der Regel zwischen 1 und 100 ppm [122] und sind damit höher als von anderen Techniken [181]. Die Empfindlichkeit von LIBS ist aber auch von der Probenart und der Instrumentierung sowie vom Element abhängig. Bei Nichtmetallen liegen die intensiven Spektrallinien im Vakuum-UV-Bereich (VUV, bezeichnet den Spektralbereich zwischen 200 und 10 Nanometer), was ihre Detektion instrumentell schwieriger macht [70, 136, 166].

Insbesondere organische Stoffe sind schwierig zu bestimmen, da ihre Hauptbestandteile Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in der Atmosphäre vorkommen. Messungen organischer Stoffe müssen daher unter Schutzgas vorgenommen werden. Ferner unterscheiden sich unterschiedliche organische Verbindungen oft nur minimal in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung. Zwar werden viele Anwendungen erprobt, in denen organische Materialien gemessen werden, beispielsweise die Fernerkennung von organischen Explosivstoffen [106, 108, 71] oder die Diskriminierung von Bakterienstämmen [15, 101], doch diese Anwendungen erfordern meistens eine komplexe multivariate Auswertung und es ist zweifelhaft, ob die Bestimmung auch in komplexen Gemischen oder unter nicht-Laborbedingungen funktioniert. Die wichtigsten Vorteile von LIBS kommen daher hauptsächlich bei der Analyse von anorganischen Materialien zum Tragen, hier finden sich auch die meisten Anwendungsgebiete.

Obwohl bei LIBS eine geringe Menge des Probenmaterials abgetragen und verdampft wird, wird die Technik manchmal als zerstörungsfrei bezeichnet [79, 114]. Pro Puls werden, abhängig von der Bestrahlungsstärke durch den Laser, nur wenige Nanogramm bis μg der Probe abgetragen [62, 67, 155]. Der Laserpuls hinterlässt auf der Probenoberfläche einen Krater, der je nach verwendetem Laser und Fokussieroptik, aber limitiert durch das Beugungslimit, einen Durchmesser zwischen 10 μm und 1 mm haben kann [172, 85, 155]. Die Bezeichnung quasi-zerstörungsfrei oder mikrodestruktiv ist somit korrekter. Die Tiefe der Krater ist stark vom Material abhängig und reicht typischerweise von wenigen Nanometern bis Mikrometer [112, 155, 173]. So wird LIBS auch für Messungen an kulturellen Gegenständen wie beispielsweise Gemälden angewandt [69].

Die Größe des fokussierten Laserstrahls auf der Oberfläche bestimmt auch die Ortsauflösung der Messung. Es ist damit möglich, die räumliche Verteilung von Elementen in einer Probe zu messen [25, 85]. Durch die schichtweise Abtragung der Probenoberfläche können auch Messungen von Tiefenprofilen durchgeführt werden [112, 172].

Auf der anderen Seite kann das begrenzte Probenvolumen dazu führen, dass eine inhomogene Probe nicht repräsentativ beprobt wird. Bei Proben, die inhomogen sein können, zum Beispiel Mineralien, muss das kleine Probenvolumen durch eine große Anzahl an Messpunkten ausgeglichen werden.

Wenn die Zusammensetzung der Oberfläche einer Probe nicht der des Hauptteils der Probe entspricht, beispielsweise durch Oxidation oder Verschmutzung, kann es zu abweichenden Messergebnissen führen, da LIBS nur an der Oberfläche einer Probe messen kann.

2.2 Doppelpuls-LIBS

Um die Empfindlichkeit von LIBS zu verbessern, wurde vorgeschlagen, mehrere Laserpulse in Folge auf die Probe zu geben, da bei einem einzelnen Puls ein großer Teil der Laserenergie vom Plasma absorbiert wird [139]. Da in der Praxis meistens zwei aufeinander folgende Laserpulse verwendet werden, spricht man von Doppelpuls-LIBS (DP-LIBS). Die Detektion erfolgt nach dem zweiten Puls.

Jeder zusätzliche Laserpuls bringt weitere Freiheitsgrade für die experimentellen Parameter mit sich. Die wichtigsten Parameter, die von Interesse sind, sind die Wellenlängen und Pulsdauern der verwendeten Laser. Wichtig sind auch die geometrische Anordnung der Laser zueinander und zur Probenoberfläche. Von den zeitlichen Parametern sind die Zeit zwischen den beiden Laserpulsen, genannt Interpulszeit (IPD, engl. *inter pulse delay*) zu nennen sowie die Zeitverzögerung zwischen dem zweiten Puls und dem Beobachtungsfenster (DT, engl. *delay time*) und die Breite des Beobachtungsfensters, genannt Breite des Beobachtungsfensters (engl. *gate width*). Für Anwendungen werden die zeitlichen Parameter in der Regel so optimiert, dass die höchste Signalintensität erreicht wird.

Weiterhin gibt es Ansätze mit mehr als zwei Laserimpulsen, genannt Multipuls-LIBS [152, 166, 167], doch die weitaus meisten Anwendungen nutzen aus praktischen Gründen nur Doppelpuls-LIBS.

Die Verbesserung der Empfindlichkeit wird zumeist als Signalverstärkung durch Doppelpuls angegeben. Sie wird berechnet aus dem Verhältnis der Linienintensität bei Doppelpuls-Konfiguration geteilt durch die Intensität bei Einzelpuls-LIBS.

Geometrisch unterscheidet man drei Arten des Aufbaus: in kollinearer Anordnung kommen beide Laserpulse aus der gleichen Richtung (Abb. 2.2 a), in orthogonaler Anordnung (Abb. 2.2 b) trifft ein Laserstrahl entlang der Flächennormalen auf die Probe, der andere verläuft parallel zur Oberfläche und orthogonal zum ersten Laser.

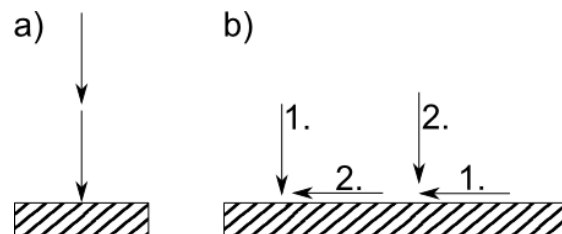


Abbildung 2.2: Schemas der wichtigsten Doppelpuls-Konfigurationen

Bei der orthogonalen Anordnung gibt es zwei Möglichkeiten der zeitlichen Reihenfolge (Abb. 2.2 b). Trifft der Laser, der senkrecht zur Probenoberfläche verläuft, zuerst auf, so erhitzt der zweite Laser das vorhandene Plasma und trägt (nahezu) kein Probenmaterial mehr ab. Diese Konfiguration wird auch *reheating* (neu erhitzen) genannt [65, 66].

In der anderen Anordnung zündet der parallele Laser ein Plasma im Gas wenige Millimeter über der Oberfläche, in welches das zweite Plasma, welches nun von der

Probe ausgeht, hinein expandieren kann. Diese Anordnung wird in der Literatur auch *air-spark* (Luft-Funken) oder *pre-ablation* (vor der Ablation) genannt [7, 43, 164].

Mit diesen beiden Konfigurationen lassen sich die Vorgänge der Ablation von Probenmaterial von anderen Vorgängen, wie nachträgliches Erhitzen des Plasmas, getrennt untersuchen. Mit DP-LIBS in orthogonaler Anordnung können weiter entfernte Proben nicht gemessen werden, daher ist für LIBS-Messungen mit einer größeren Distanz die parallele Konfiguration die einzig sinnvolle.

Weitere Möglichkeiten bieten sich noch durch den Winkel, in dem sich die beiden Laserstrahlen zueinander befinden, dies wird jedoch nur selten angewendet und ist für die praktische Anwendung ungeeignet, da die Justierung schwieriger ist.

Auch der Einfluss verschiedener Pulsenergien der beiden Laser auf die Verstärkung durch DP-LIBS wurde untersucht. Hier unterscheiden sich die berichteten Ergebnisse, das heißt die Energieverhältnisse, welche die höchste Signalverstärkung ergeben. Bei kollinearer Geometrie wurde von Benedetti *et al.* ein Energieverhältnis von 3 zu 1 (Laser 1 zu Laser 2) als günstig für die LIBS-Intensität gefunden [22], Rashid *et al.* erhielten ein Verhältnis von 1 zu 2.5 [141], während Rai *et al.* ein Energieverhältnis von ca. 1 zu 1 verwendeten [12].

Bei Untersuchungen von DP-LIBS mit verschiedenen Wellenlängen stellte sich heraus, dass eine Kombination aus entweder zwei IR-Laserpulsen oder einem Puls kürzerer Wellenlänge und einem IR-Puls eine hohe Signalverstärkung ergibt [141, 161]. Die errechnete Signalverstärkung liegt aber nur wenig höher als bei Benutzung von zwei IR-Laserimpulsen [161]. Die Verwendung von nur einer Wellenlänge ist experimentell einfacher und eignet sich daher besser für industrielle Anwendungen, da die Brechungsindizes sowie Antireflexionsbeschichtungen der optischen Komponenten nur für eine Wellenlänge ausgelegt sein müssen.

In der Literatur werden sehr unterschiedliche Angaben über den Faktor der Zunahme des LIBS-Signals im Vergleich zu Einzelpuls-LIBS gemacht (DP-Verstärkungsfaktor). Die Angaben reichen von Signalverstärkungen von einem Faktor 2 [26, 152] bis hin zu einer Zunahme um den Faktor 300 [5]. Große Verstärkungsfaktoren werden oft bei geringer Einzelpulsleistung gefunden als bei höherer Energiedichte pro Puls. Auch ist eine reine Betrachtung der Verstärkung der Signalintensität nur bedingt aussagekräftig. Eine bessere Aussage über die Zunahme der Empfindlichkeit bietet das Signal-zu-Hintergrund-Verhältnis, da es auch das Rauschen einbezieht.

Mechanismen der Doppelpuls-Verstärkung

Die Gründe für das erhöhte Signal bei Doppelpuls gegenüber einem Einzelpuls mit der gleichen Gesamtenergie sind noch Gegenstand von Diskussionen [35, 179]. Es gibt Hinweise, dass mehrere Mechanismen für die Signalverstärkung verantwortlich sind.

Um die Gründe für die Signalverstärkung durch Doppelpuls zu verstehen, muss man zunächst die Einflüsse auf das Signal des Einzelpuls-Plasmas (SP, engl. *single pulse*) betrachten. Die Signalstärke die von einem strahlenden Plasma detektiert werden kann, hängt primär von der Anzahl der Teilchen im Plasma und der Plasmatemperatur ab.

2 Theoretischer Teil

Je mehr Teilchen einer Spezies sich im Plasma befinden, desto mehr können Strahlung aussenden, was die Gesamtintensität erhöht.

Es wurde oft beobachtet, dass in Doppelpuls-Konfiguration eine höhere Masse ablatiert wird als bei Einzelpuls mit der gleichen Gesamtenergie [43, 42, 150, 162, 161]. Darauf wird in vielen Fällen auch die Signalverstärkung zurückgeführt. Im Folgenden sollen mehrere Gründe für die höhere ablatierte Masse und die höhere Signalintensität diskutiert werden.

Im Plasma befindet sich ein Teil der Teilchen entsprechend der Boltzmann-Statistik in einem angeregten Zustand (siehe Gleichung 2.1.2). Dies bedeutet, je höher die Temperatur, desto mehr Teilchen befinden sich in höheren angeregten Zuständen, aus welchen sie strahlend relaxieren können. Gleichzeitig werden bei höherer Temperatur aber auch mehr Atome ionisiert und die Anzahl der Atome im Plasma sinkt. Dies hängt von der Ionisierungsenergie des Elementes ab.

Auch die Dauer des strahlenden Plasmas spielt eine Rolle, je länger das Plasma existiert und die Atome und Ionen darin angeregt werden und strahlen, desto mehr Intensität kann gemessen werden.

Um die emittierte Strahlung des Plasmas zu erhöhen, müssen diese Faktoren entsprechend beeinflusst werden. Eine Möglichkeit besteht darin, die Energie des Laserpulses zu erhöhen. Wenn die Bestrahlungsstärke nur wenig über der Plasmabildungsschwelle liegt, führt eine Erhöhung der Energie zu einer höheren Signalintensität. Ab einer gewissen Energie tritt aber Sättigung ein. Nachdem fast alle Atome im Plasma ionisiert worden sind, führt zusätzlicher Energieeintrag durch den Laser nicht mehr zu Erhöhung der Temperatur oder der Elektronendichte sondern zur Expansion des Plasmas [27, 31, 32].

Sehr kurz nach der Entstehung des Plasmas sind die Temperatur, Teilchen- und Elektronendichte im Plasma sehr hoch. Ist die Elektronendichte hoch genug, wird das Plasma für die Wellenlänge des Lasers undurchsichtig. Dies geschieht, wenn die Plasmafrequenz ω_p höher als die Frequenz des Lasers ist [37].

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (2.2.1)$$

Hier stehen n_e für die Elektronendichte, e für die Elementarladung, ϵ_0 für die elektrischen Feldkonstante und m_e für die Elektronenmasse. Den Vorgang der Absorption des Laserlichtes durch das Plasma nennt man *plasma shielding*. Dieser Vorgang führt dazu, dass ein Teil der Laserenergie das Plasma aufheizt und nicht die Probenoberfläche erreicht. So wird die Plasmatemperatur höher, es wird aber auch weniger Material ablatiert. Während bei SP ein Teil der Laserenergie durch das *plasma shielding* vom Plasma absorbiert wird, ist die Gesamtenergie bei DP-LIBS geteilt. Der zweite Teil des Energieeintrags trifft erst später auf die Probe, wenn das Plasma bereits entwickelt und expandiert ist und für die Laserwellenlänge transparent geworden ist. Somit tritt bei DP weniger *plasma shielding* auf und die Laserenergie führt zu einem höheren Massenabtrag als ein SP mit der gleichen Gesamtenergie [12, 40].

Ein wichtiger Einflussfaktor auf das LIBS-Plasma ist die Atmosphäre über der Probe. Während der Expansion muss die umgebende Atmosphäre verdrängt werden, was Energie verbraucht und zu Abkühlung des Plasmas führt. Als einer der wichtigsten Gründe für die Signalverstärkung von DP-LIBS gilt daher das Erzeugen einer Blase mit geringerem Druck in ihrem Inneren durch die Schockwelle des ersten Pulses, in die das zweite Plasma hinein expandieren kann [35, 41, 43, 179]. Analog zu der Signalverstärkung durch geringeren Atmosphärendruck, hat das zweite Plasma daher bessere Bedingungen zu expandieren als bei Normaldruck [55]. Es breitet sich schneller aus und füllt den Raum innerhalb der Schockwelle des ersten Pulses.

Die schnellere Expansion des Plasmas führt auch zu einem geringeren *plasma shielding*. Es wurde beobachtet, dass ein DP-Plasma im Vergleich zu SP eine geringere Elektronendichte hat [33, 34] während die Plasmatemperatur ähnlich der von SP ist [64], was für eine geringere Plasmaabschirmung spricht. Dies wird durch Experimente unter vermindertem Druck bestätigt, in denen beobachtet wurde, dass die LIBS-Intensität steigt, wenn der Druck der umgebenden Atmosphäre gesenkt wird. Ab einem gewissen Druck beginnt die Intensität jedoch wieder zu sinken, da das Plasma nun zu schnell ausdehnt und abkühlt. Es existiert daher ein optimaler Druck von ca. 80 - 200 mbar, bei welchem gute Bedingungen für die Expansion des Plasmas herrschen [55].

Zusätzlich zum geringeren Druck im Inneren der Blase wird das Plasma durch die Schockwelle des ersten Plasmas begrenzt, was dazu führt, dass die Temperatur und Teilchendichte im Inneren länger auf einem hohen Niveau bleiben. Dies äußert sich auch in der längeren Lebensdauer von Doppelpuls-Plasmen [34].

Besonders notwendig und vorteilhaft ist die gebildete Unterdruckblase bei Messungen in Flüssigkeiten [68, 45] oder von festen Proben unter Wasser, was beispielsweise bei Untersuchungen von archäologischen Stätten angewandt werden kann [100, 68, 138].

Ein weiterer Einflussfaktor ist die Veränderung der Probenoberfläche durch den ersten Laserpuls. Sie wird durch den Laserpuls und den thermischen Kontakt zum heißen Plasma stark erhitzt und geschmolzen und beeinflusst somit die Bedingungen für den zweiten Laserpuls. Die Verflüssigung führt einerseits zu einer Veränderung der optischen Eigenschaften der Oberfläche und zu Erhöhung der Plasmabildungsschwelle, andererseits kann bereits erhitztes Material leichter verdampft werden. Darauf deutet hin, dass eine höhere Temperaturleitfähigkeit des Materials zu einer Erhöhung der ablatierten Masse führt [42]. Wird die durch den Laser eingetragene Wärme schneller in die unteren Schichten der Probe verteilt, so wird mehr Material geschmolzen, welches leichter verdampft werden kann.

Auf Veränderung der Ablationsbedingungen deuten auch die unterschiedlichen Kraterformen hin, die gefunden wurden [29, 33, 39, 161]. Die Veränderungen sind transient und besitzen eine schnelle Dynamik, daher hat die Zwischenpulszeit einen hohen Einfluss auf die Signalstärke.

Weiterhin wurde vermutet, dass sich der vorherrschende Mechanismus der Ablation zwischen SP und DP unterscheiden. Während bei SP-LIBS die Verdampfung des Materials im Vordergrund steht, ist bei DP-LIBS die Phasen-Explosion vorherrschend, da die Probe schneller erhitzt wird als bei SP und leichter überkritisch wird [42]. Der

Druck über der Probe ist durch die Bildung der Unterdruckblase verringert, was eine Phasen-Explosion fördert.

Als ein weiterer Grund für höhere LIBS-Intensitäten wird das erneute Erhitzen des ersten Plasmas durch den zweiten Laserpuls diskutiert. Dieser Mechanismus wird oft mit einer orthogonalen Geometrie untersucht, in der der zweite Laserpuls parallel zur Oberfläche auf das erste Plasma trifft (*reheating*). So konnten Verstärkungsfaktoren von bis zu 7 erzielt werden [65, 66]. Der Vergleich mit einem kollinearen Aufbau fällt jedoch schwer, da die Verstärkung oft nur auf den ablatierenden Puls bezogen wird und nicht die gesamte Pulsenergie.

Die Verstärkung ist ferner nicht für alle Linien gleich groß. Beispielsweise wurde eine positive Korrelation zwischen der Höhe der Signalverstärkung und dem oberen Energieniveau des für die Linie verantwortlichen Übergangs beobachtet [64]. Demzufolge wurden besonders hohe Verstärkungsfaktoren für Ionenlinien beobachtet [66, 42, 161]. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass die Verstärkung aus einem zusätzlichen Energieeintrag in das Plasma resultiert.

Zusammenfassend kann man sagen, dass Doppelpuls-LIBS eine Möglichkeit ist, die Empfindlichkeit von LIBS zu erhöhen. Das Ausmaß der Signalverstärkung hängt dabei von vielen Faktoren ab, unter anderem von den Energieniveaus der betrachteten Linie. Die Mechanismen für die Signalverstärkung sind noch nicht vollständig geklärt, hier besteht noch Bedarf für weitere Forschung. Es ist klar, dass sich mehrere Effekte im komplexen Zusammenspiel befinden. Als gesichert gelten können aber die Unterdruck-Blase, in die das zweite Plasma expandiert, das daraus resultierende geringere *plasma shielding* und der erhöhte Massenabtrag im Vergleich zu SP.

2.3 Instrumentierung von LIBS

Einer der vielen Vorteile von LIBS ist die relativ einfache Instrumentierung. Dadurch besitzt LIBS eine hohe Skalierbarkeit im Bezug auf die Laserenergie und die Distanz zur Probe. Die Vielseitigkeit bewirkt auf der anderen Seite aber auch, dass die Vergleichbarkeit zwischen LIBS-Experimenten verschiedener Instrumentierungen schwierig ist. Bisher existieren nur wenige kommerzielle LIBS-Systeme, die die Standardisierung vorantreiben könnten.

Generell lassen sich die benötigten Komponenten in 3 Untergruppen aufteilen:

1. Ein gepulster Laser als Anregungsquelle,
2. Spektrometer und Detektor zur Detektion des Lichtes und
3. optische Bauelemente zur Fokussierung des Lasers und Sammeln des emittierten Lichtes.

Als Energiequelle, die zur Ablation, Atomisierung und Anregung der Probe dient, wird ein gepulster Laser verwendet. Die Pulse werden meistens durch einen Güteschalter gesteuert, wodurch hohe Pulsenergien und eine genaue zeitliche Ansteuerung des Lasers erreicht werden.

2 Theoretischer Teil

Die am häufigsten verwendeten Laser sind Feststofflaser des Typs Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd:YAG) [122, 160]. Sie werden meist mit der fundamentalen Wellenlänge von $\lambda = 1064 \text{ nm}$ verwendet, da sie die höchste Leistungsdichte bietet [113]. Aber auch mit Frequenzvervielfacher-Kristallen werden sie verwendet (Frequenzverdoppelt: 532 nm, verdreifacht: 355 nm, vervierfacht: 266 nm). Die Repetitionsrate dieser Laser ist typischerweise 10 Hz.

Auch Gaslaser wie Excimer (193, 248 oder 308 nm)- und CO₂-Laser (10.6 μm) werden verwendet. Sie sind jedoch nicht sehr verbreitet, da sie wartungsintensiver sind durch notwendige Gaswechsel und wie im Falle des CO₂-Lasers spezielle Optiken brauchen, die bei 10.6 μm transparent sind [113]. Die Wellenlänge des Lasers hat Einfluss auf die Plasmabildungsschwelle und das Absorptionsverhalten in Proben [157]. Für spezielle Anwendungen, beispielsweise der Messung von transparenten Proben, kann es sinnvoll sein, einen Laser mit kürzerer Wellenlänge zu verwenden, dessen Licht die Probe absorbieren kann [16, 20].

Durch die Verwendung von preiswerten diodengepumpten Feststofflasern (Microchip-Laser) mit geringer Energie pro Laserpuls, aber einer hohen Wiederholfrequenz von bis zu 100 kHz konnten hohe Empfindlichkeiten erreicht werden [84].

Eine Laserklasse, die ebenfalls für LIBS verwendet werden kann, aber selten verwendet wird, ist die Gruppe der Femtosekundenlaser. Bei ihnen wird die Energie schneller auf die Probe übertragen als sich das Plasma bilden kann. Somit kommt es nicht zur Abschirmung des Laserpulses durch das Plasma, was sich auf den Mechanismus der Ablation und die Kraterform auswirkt [113].

Die für LIBS am häufigsten verwendeten Spektrometertypen sind Czerny-Turner-, Paschen-Runge- und Echelle-Spektrometer. Allen ist gemeinsam, dass ein optisches Gitter als dispersives Element genutzt wird [113].

Um eine Auftrennung des Lichtes nach der Wellenlänge zu erreichen, wird das gesammelte Licht des Plasmas durch den Eintrittsspalt eines Spektrometers geleitet und anschließend durch ein wellenlängendispersives Element, wie einem optischen Gitter, senkrecht zur Länge des Spalts aufgetrennt. Die Emissionen der Atome und Ionen werden dabei als Linien auf dem Detektor abgebildet, daher werden sie im Folgenden Linien genannt. Die Breite des Spalts beeinflusst damit auch die erreichbare Wellenlängenauflösung.

Czerny-Turner-Spektrometer bieten eine hohe spektrale Auflösung bei kompakter Bauweise, können aber nur einen recht kleinen spektralen Bereich gleichzeitig erfassen (Abb. 2.3, links).

Paschen-Runge-Spektrometer sind vom Aufbau her einfach und können eine hohe Auflösung erreichen. Das Licht fällt durch einen Eintrittsspalt auf ein gekrümmtes Dispersionsgitter, welches das Licht spektral aufspaltet und in den sogenannten Rowlandkreis reflektiert. An den Stellen im Rowlandkreis, an denen Spektrallinien erscheinen, die beobachtet werden sollen, wird ein Detektor befestigt. Die Signale werden hier mit CCD-Arrays oder einem oder mehreren Sekundärelektronenvervielfachern (engl. *photomultiplier*) aufgenommen. Sekundärelektronenvervielfacher haben den Vorteil der sehr schnellen Aufnahme der Signale und einer sehr hohen Empfindlichkeit. Nachteile

2 Theoretischer Teil

von Paschen-Runge-Spektrometern sind jedoch ihre fehlende Flexibilität, da für jede Linie, die erfasst werden soll, ein Detektor installiert werden muss.

Echelle-Spektrometer bieten sowohl einen breiten spektralen Bereich als auch eine hohe Auflösung [134]. Dies wird durch die Auftrennung des Lichtes in zwei Dimensionen erreicht. Die Funktionsweise eines Echelle-Spektrometers ist in Abb. 2.3 rechts schematisch dargestellt. Das Licht wird nach dem Eintrittsspalt von einem Spiegel gesammelt und durch ein Prisma gelenkt. Hier findet die erste Auftrennung statt. In der zweiten Dimension wird das Licht durch ein Echelle-Gitter aufgetrennt und wieder durch das Prisma geleitet. Die Detektion erfolgt durch einen zweidimensionalen Detektor, wie einen *charged coupled device*-Sensor (CCD) oder intensivierte CCD (ICCD, engl. *intensified charged coupled device*).

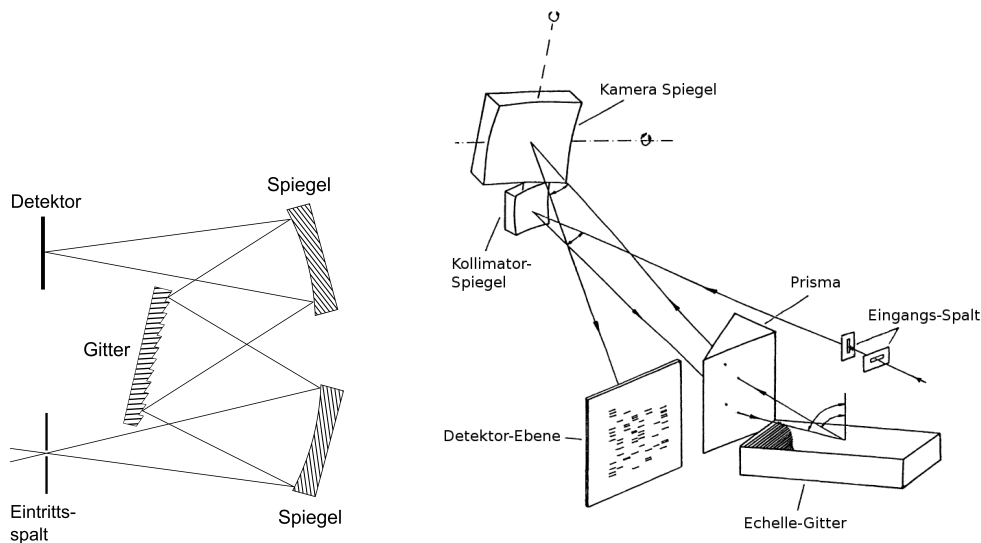


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau eines Czerny-Turner-Monochromators (links) und eines Echelle-Spektrometers (rechts, nach [19]).

In der Vergangenheit wurden hauptsächlich iCCDs verwendet, weil diese durch die der CCD vorangestellten Mikrokanalplatte (MCP, engl. *micro channel plate*) sehr schnell schaltbar sind. Sie können somit das frühe, unspezifische Licht des Plasmas abtrennen [19]. Durch die Verwendung eines optomechanischen Choppers, der zur zeitlichen Abtrennung des unerwünschten Lichts dient, ist es auch möglich, nicht-verstärkte CCDs zu benutzen und somit die Nachteile von iCCDs, zum Beispiel ihre im Vergleich zu CCDs geringere Robustheit, höhere Kosten und höheres Rauschen, zu umgehen [115].

Zu den optischen Komponenten gehören die Optik, die den Laserstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert und die Sammeloptik, die das vom Plasma emittierte Licht auffängt.

Die den Laser fokussierende Optik besteht in den meisten Fällen aus einer konvexen Linse, bei geringeren Energiedichten können auch Hohlspiegel verwendet werden. Für eine gute Fokussierung in Distanzen über 5 m ist es sinnvoll den Laserstrahl vor der Fokussierung aufzuweiten. Dies kann mit einem Galilei-Teleskop geschehen, welches aus

2 Theoretischer Teil

einer konvexen und einer konkaven Linse besteht, wobei die Brennpunkte der Linsen genau zusammenfallen [111].

Die Optik zum Sammeln der Emissionen des Plasmas kann im einfachsten Fall aus einer optischen Faser bestehen, die in wenigen Zentimetern Entfernung auf das Plasma gerichtet ist. Das ist technisch am unkompliziertesten und praktikabel bis zu einer Distanz von 0.5 m [148]. Bei sehr geringem Abstand zum Plasma können die Partikel, die durch die Ablation hinausgeschleudert werden, die Oberfläche der Faser verschmutzen. Für bessere Resultate wird daher das Plasma mit optischen Linsen oder Hohlspiegeln auf eine optische Faser oder den Eintrittsspalt des Spektrometers abgebildet.

Lichtbrechende optische Bauteile, wie Linsen, haben jedoch den Nachteil dass Abbildungsfehler auftreten können. Zu diesen gehören beispielsweise chromatische Aberration durch die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge, sphärische Aberration durch unterschiedliche Fokallängen abhängig vom Radius der Linse, Astigmatismus durch unterschiedliche Fokallängen der beiden optischen Ebenen und Koma, wenn das Strahlenbündel im leichten Winkel zur optischen Achse einfällt. All diese Abbildungsfehler können zu einer schlechteren Lichtausbeute und verbreiterten Linien führen.

Größere Distanzen zwischen Optik und Probe können mit einem Spiegelteleskop erreicht werden. Hohlspiegel können leichter mit großen Durchmessern hergestellt werden als Linsen, zudem treten bei Spiegeln keine chromatischen Aberrationen auf.

Zwei für LIBS verwendete Typen sind das Newton-Teleskop [104, 171] und das Cassegrain-Teleskop [87, 180]. Ein Newton-Teleskop hat einen konkaven parabolischen

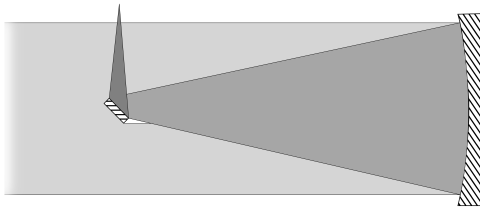


Abbildung 2.4: Schema eines Newton-Teleskops

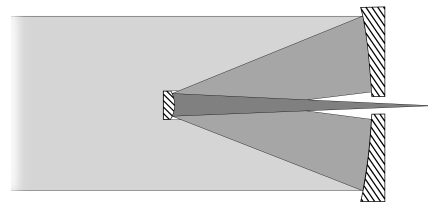


Abbildung 2.5: Schema eines Spiegelteleskops vom Cassegrain-Typ

schen Fangspiegel, ein planer Sekundärspiegel leitet das Licht im Winkel von 45° aus der optischen Achse zur Detektion.

Teleskope des Typs Cassegrain haben ebenfalls einen parabolischen Hauptspiegel, der Sekundärspiegel ist jedoch konvex-hyperbolisch und leitet das Licht durch ein Loch im Hauptspiegel [111]. Dadurch wird die Brennweite des Teleskops verlängert. Im Gegensatz zum Newton-Teleskop sind Cassegrain-Teleskope kompakter, durch den durchbohrten Spiegel aber auch schwieriger herzustellen.

2.4 LIBS an Schmelzen

Industrielle Prozesse, bei denen sehr hohe Temperaturen auftreten, gibt es viele: die Herstellung und Verarbeitung von Stahl, Aluminium und anderen Metallen fallen darunter, aber auch von Glas oder keramischen Stoffen. Für die genaue Einstellung der Zusammensetzung und die Prozesskontrolle ist eine Überwachung der Zusammensetzung der Schmelze wünschenswert [58].

Auf Grund der vorgenannten Eigenschaften und Vorteile eignet sich LIBS im Besonderen für die direkte und schnelle Messung von heißen Materialien (siehe Teil 2.1.1). Das Messen an heißen Schmelzen bringt jedoch einige instrumentelle und experimentelle Schwierigkeiten mit sich, denn die hohe Temperatur wirkt sich nicht nur auf die Eigenschaften der Probe aus, sie kann auch die Instrumente und die optischen Bauteile beeinflussen.

Heiße Proben sind schwieriger zu handhaben, denn sie müssen in einem geeigneten Ofen verwahrt und gegebenenfalls dort hergestellt werden. Je höher die benötigte Temperatur ist, desto besser muss der Ofen thermisch isoliert sein, was den Zugang zu der Probe erschwert.

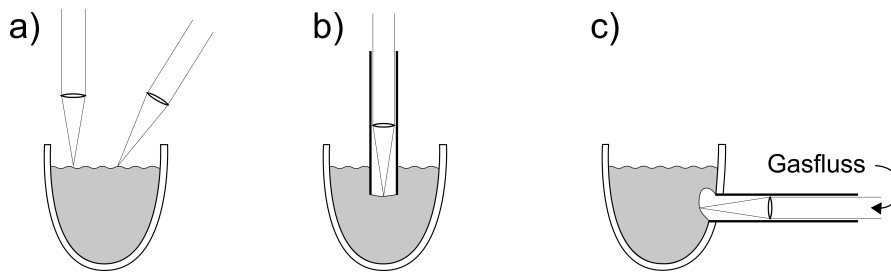


Abbildung 2.6: Schema der verschiedenen Zugänge zu einer Schmelze. a) Messung der Oberfläche durch eine Öffnung im Deckel, b) Verwendung einer Sonde oder Rohrs, c) Zugang von der Seite des Schmelzbades.

Für LIBS-Messungen kann ein Zugang zur Schmelze auf mehrere Arten realisiert werden. Die Öffnung muss lediglich so groß sein, dass das Plasmalicht in einem gewissen Raumwinkel gesammelt werden kann, um eine ausreichend hohe Empfindlichkeit zu erhalten. Das bedeutet, je näher die Sammelloptik an der Probe ist, desto kleiner kann die Öffnung sein. Der Raumwinkel Θ projiziert mit einem Abstand f die Fläche A auf eine Kugeloberfläche.

$$\Theta = \frac{A}{f^2} \quad (2.4.1)$$

Eine Möglichkeit besteht darin, durch eine Öffnung im Deckel des Ofens zu messen, so dass der Laser und die Sammelloptik von oben auf die Oberfläche der Schmelze blicken (Abb. 2.6 a). Dieser Ansatz wurde in vielen Publikationen realisiert [8, 44, 74, 73, 126, 128, 131, 184, 185, 171]. Der größte Vorteil dieser Herangehensweise ist die instrumentelle Einfachheit dieser Methode. Wird genügend Abstand zur Schmelze einge-

2 Theoretischer Teil

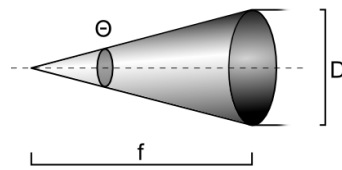


Abbildung 2.7: Schema des Raumwinkels, in welchen Licht mit einem optischen Bauteil des Durchmessers D und der Brennweite f gesammelt werden kann.

halten, kann man hier ohne aktive Kühlung der optischen Komponenten auskommen. Auch am Ofen müssen meistens keine größeren Modifikationen vorgenommen werden, oft können bereits vorhandene Öffnungen genutzt werden. Nachteilig ist, dass man so nur an der Oberfläche der Schmelze messen kann, welche vom Volumen der Schmelze abweichen kann, zum Beispiel durch Oxidation oder eine Schlackeschicht.

Wenn auch unterhalb der Oberfläche der Schmelze gemessen werden soll, kann ein hohles Rohr verwendet werden, welches in die Schmelze hineinragt und durch welches hindurch gemessen wird (Abb. 2.6 b). Dies ermöglicht es ebenfalls, die Zusammensetzung in verschiedenen Tiefen zu bestimmen [140]. Bei einem solchen Aufbau gibt es jedoch Bauteile, die direkten Kontakt zur Schmelze haben und dementsprechend unter thermischer Belastung und erhöhtem Verschleiß stehen. Zudem kann die Schmelze durch den Kontakt kontaminiert werden. Die optischen Komponenten befinden sich nah an der Schmelze, so dass auch mit optischen Linsen von recht kleinem Durchmesser eine hohe Empfindlichkeit erreicht werden kann. Die optischen Komponenten müssen gekühlt werden, da sie sonst Schaden nehmen können. Es existieren bereits einige Patente für Sonden für LIBS-Messungen in Schmelzen [89, 93, 151].

Eine andere Option ist der Zugang von der Seite des Schmelzbades. Hierfür muss in das Ofengefäß ein Loch gebohrt werden, durch welches hindurch gemessen wird (Abb. 2.6 c). Um zu verhindern, dass Schmelze hinausläuft, muss von der Außenseite Überdruck angelegt werden. An der Öffnung bilden sich Blasen, die eine frische Oberfläche erzeugen [88]. Der Nachteil ist, dass das Ofengefäß dauerhaft modifiziert werden muss. Des Weiteren wirkt sich der Überdruck negativ auf die Expansion des Plasmas und die Signalstärke aus. Für eine solche Zugangsmöglichkeit existieren ebenfalls Patente [30, 60, 107], wenngleich sich derzeit kein Gerät im industriellen Einsatz befindet.

Große Flexibilität bezüglich der Messgeometrie und des Abstandes zur Probe, bietet das Messen an einem kontinuierlichen Flüssigkeitsstrahl [132]. Durch den Fluss wird die Probenoberfläche ständig erneuert, wobei die Schmelze an vielen verschiedenen Punkten gemessen werden kann. Für diese Messanordnung muss aber die Schmelze gegossen werden, was die Verwendungsmöglichkeiten einschränkt.

Es kann zusammengefasst werden, dass bei allen Messanordnungen abgewogen werden muss, ob das Messverfahren oder der eigentliche großtechnische Prozess entsprechend modifiziert werden soll. Da in der Prozessanalytik die überwachten Vorgän-

2 Theoretischer Teil

ge im Vordergrund stehen, wurde in dieser Arbeit der flexibelste Ansatz gewählt und durch die bereits bestehende Öffnungen im Schmelzofen gemessen.

Die Wärmeabgabe von der Probe, sei es die Wärmestrahlung oder durch Konvektion der erwärmten Luft, kann empfindliche optische Bauteile beschädigen oder dejustieren. Daher müssen empfindliche Teile entweder vor Wärme geschützt oder gekühlt werden. Der Schutz kann beispielsweise durch einen genügend hohen Abstand zur Probe gewährleistet werden. Die optomechanischen Halterungen müssen ebenfalls geschützt werden, da die Wärmeausdehnung zu einer Dejustierung der Optik führen kann.

Eine aktive Kühlung kann durch eine Wasserkühlung oder Spülung mit Gas geschehen [23, 140]. Wasser als Kühlmittel ist auf Grund seiner hohen spezifischen Wärmekapazität sehr effektiv, aber aufwändiger zu realisieren. Optische Bauelemente müssen mit Gas gekühlt werden, da eine Kühlflüssigkeit durch ihren höheren Brechungsindex die optische Abbildung beeinträchtigen würde.

Das Spülen mit Gas hat neben dem experimentellen Mehraufwand aber auch den Vorteil, dass der optische Weg gespült wird, was die Partikel, die bei der Ablation gebildet und hinausgeschleudert werden, entfernt. Wenn sich diese Partikel im Laserstrahl befinden, können sie bei genügend hoher Energiedichte selbst ein Plasma bilden. Diese kleinen Plasmen über der Probenoberfläche werden *pre-sparks* („Vor-Funken“) genannt. Sie schirmen die Probe vom Laserstrahl ab und schwächen die eingebrachte Pulsenergie, die die Probenoberfläche trifft. So verringern sie die Leistungsdichte und beeinträchtigen die Empfindlichkeit der Messung.

Andererseits wird durch das Spülen mit Schutzgas ermöglicht, im kürzerwelligen spektralen Bereich zu messen, als an Luft, da der Sauerstoff Photonen mit einer Wellenlänge von kleiner als 200 nm absorbiert [1]. Auch die Messung findet unter Schutzgas statt, was sich günstig auf die Signalintensität auswirkt, wie in Teil 2.1.1 erwähnt.

Ein weiteres Problem bei heißen Proben ist die anwachsende Schwarzkörperstrahlung. Ab etwa 500 °C beginnt die Wärmestrahlung im sichtbaren Bereich des Spektrums anzuwachsen und kann Messungen in diesem Spektralbereich beeinträchtigen. Beschrieben wird dies durch das Plancksche Strahlungsgesetz [178].

$$E(\lambda)d\lambda = \frac{hc^2}{\lambda^5(e^{hc/\lambda kT} - 1)}d\lambda \quad (2.4.2)$$

Dies macht es unter Umständen notwendig, auf einen kürzeren Wellenlängenbereich auszuweichen, da der steigende Untergrund die Messempfindlichkeit senkt [74].

Die Gasphase über der Probe nimmt ebenfalls Einfluss auf LIBS-Messungen. Kaltes und aufsteigendes heißes Gas, welche sich mischen, können durch ihre unterschiedlichen Brechungsindices Schlieren erzeugen, die den Laserstrahl und das Licht vom Plasma stören.

Eine große Herausforderung bilden die Materialeigenschaften der Probe, die sich mit steigender Temperatur und insbesondere nach Übertreten ihres Schmelzpunktes stark ändern können. Dabei ändern sich fast alle Eigenschaften, wenn auch in unterschied-

2 Theoretischer Teil

lichem Maße. Im Folgenden soll kurz dargestellt werden, welche physikalischen und chemischen Veränderungen für LIBS-Messungen von Bedeutung sein können.

Werden mineralische Schmelzen betrachtet und Gläser im besonderen, so ändern sich von den mechanischen Eigenschaften die Viskosität am stärksten, sie sinkt um mehrere Größenordnungen (siehe Teil 2.7). Die Dichte sinkt ebenfalls ab. Wird der Transformationspunkt eines Glases überschritten, so verliert das Glas seine Sprödigkeit und kann fließen.

Thermische Eigenschaften, wie die spezifische Wärmekapazität und Wärmeausdehnung, spielen eine wichtige Rolle bei der Laserablation, da sie Auswirkungen haben auf die ablatierte Masse und die Kraterbildung. Bei Erwärmen steigt die spezifische Wärmekapazität ebenso wie die Wärmeausdehnung [153].

Die sich ändernden physikalischen Eigenschaften gehen einher mit Änderungen auf molekularer Ebene. Mit steigender Temperatur brechen zunehmend mehr Bindungen der Glasstruktur, die Mobilität der glasbildenden Ketten steigt [36, 142, 143]. Die gelösten Bindungen bewirken, dass weniger Energie für die Entstehung eines Plasmas aufgewendet werden muss.

Wichtig für die Absorption des Lasers sind vor allem die optischen Eigenschaften. Bei Glas sinkt der Brechungsindex bei Erhitzen leicht, was laut den Fresnelschen Formeln bewirkt, dass die Reflexion R bei senkrechtem Einfall abnimmt.

$$R = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (2.4.3)$$

Die Formelzeichen n_1 und n_2 stehen für die Brechungsindizes von Glas und Luft.

Die Absorptionsbanden der eingeschlossenen und komplexierten Metallionen verschieben sich beim Erhitzen, da sich die Polarisierbarkeit der O^{2-} -Ionen erhöht. Es werden niedrigere Koordinationszahlen bevorzugt [153]. Absorptionsbanden können sich je nach ihrer Wellenlänge bei Erhitzen der Wellenlänge des Lasers nähern oder von ihr entfernen. So kann die Verschiebung der Absorptionsbanden Einfluss auf die Absorptionseigenschaften der Probe haben.

Bei Temperaturen von über 1200 °C haben einige Stoffe bereits einen merklichen Dampfdruck, der dazu führt, dass sie verdampfen und die stöchiometrische Zusammensetzung der Schmelze sowie der Gasphase ändern. Hier sind zum Beispiel ZnO und Cr_2O_3 zu nennen [74].

Oxidation und Abkühlen der Oberfläche kann dazu führen, dass die Zusammensetzung der Oberfläche von der des Hauptteils abweicht [127, 150]. Eine kühlere Oberfläche bietet zudem veränderte Bedingungen für die Laserablation.

Die vielfältigen Änderungen der Materialeigenschaften während des Schmelzens können sich sowohl auf die LIBS-Signalintensität als auch Intensitätsverhältnisse auswirken [132]. Es ist daher unerlässlich für die zuverlässige Anwendung von LIBS an industriellen Öfen, die Wirkung der Probertemperatur auf LIBS-Messungen zu untersuchen.

2.5 Thermochemische Behandlung von Abfallstoffen

In allen industriellen Prozessen werden Abfallprodukte gebildet, die die unerwünschten Nebenprodukte und auch Ausgangsstoffe enthalten können.

Abfallstoffe der metallurgischen Industrie und Rückstände aus Verbrennungsprozessen sind dabei besonders schwer wiederverwertbar und können zudem gesundheits- und umweltschädigende Substanzen enthalten.

Als Beispiel sollen hier die Rückstände von Müllverbrennungsanlage (MVA) betrachtet werden. Es fallen dort Schlacken (im Sinne von flüssigen Rückständen der Verbrennung), Aschen und Filterstäube aus der Rauchgasreinigung an, welche zum größten Teil zum Bau von Straßen und Deponien verwendet werden [6].

Die Zusammensetzung der Müllverbrennung (MV)-Schlacken ist sehr heterogen und regionalen sowie saisonalen Schwankungen unterworfen. Auch die Bedingungen während der Verbrennung wirken sich auf die Zusammensetzung aus [110]. Die mineralische Phase besteht hauptsächlich aus Silicaten, Oxiden und Carbonaten, daneben treten noch glasige Phasen, verschiedene Eisenminerale und Feldspäte auf [137].

Die wichtigsten Schwermetallgehalte sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Schadstoffe werden in der Schlacke aufkonzentriert und liegen daher in höherer Konzentration vor als in der Erdkruste [137].

Tabelle 2.1: Typische Konzentrationen der Schwermetallgehalte in MV-Schlacken in ppm (aus [137])

Element	Gehalt [ppm]
Zn	1795 - 5255
Cu	1245 - 5823
Pb	1108 - 3900
Cr	295 - 1617
Ni	90 - 260

Die hohen Schwankungen der Hauptbestandteile von Schlacken erschwert deren Wiederverwertung. Sie erfordern ebenfalls eine geeignete Analytik, um über die Behandlung zu entscheiden und die Endprodukte von Aufbereitungsverfahren zu beeinflussen. Bei Deponierung können die verschiedenen Schadstoffe durch Auswaschung aus dem Material mit Regen- oder Grundwasser in die Umwelt gelangen.

Die moderne Abfallpolitik sieht die Behandlung von Abfällen in der folgenden Reihenfolge vor: Vermeidung, Wiederverwendung, stoffliche Verwertung, energetische Verwertung und zuletzt die Beseitigung von Abfällen [56].

Die konventionelle Aufbereitung von Schlacken und Aschen aus der Hausmüllverbrennung erfolgt über eine Reihe von mechanischen und wässrigen Schritten um verschiedene Korngrößen zu trennen und den Anteil an nicht verbranntem Material erneut der Verbrennung zuzuführen. Das Waschen der Schlacken dient der Herauslösung von leicht löslichen Salzen und der Verringerung des Chloridanteils. Anschließend werden die Schlacken mehrere Monate gelagert, um Alterungsreaktionen wie Oxidation und

Carbonatisierung Zeit zu geben, welche bewirken, dass die Löslichkeit von Salzen und Schwermetallen verringert wird [47].

Die stoffliche Wiederverwendung geschieht bisher nur durch die Abtrennung von Eisenschrott mittels Magnet- und Wirbelstromabscheidung. Ein Teil der Nichteisenmetalle wird hierbei ebenfalls entfernt [47].

Die Aufbereitung in einem Schmelzprozess kann noch viel mehr bewirken als die rein mechanische. Zum Einen können die gebundenen Schwermetalloxide herausgelöst und zu den jeweiligen Metallen reduziert werden. Zum Anderen kann die Zusammensetzung der Schlacke durch gezielte Stoffzugaben so eingestellt werden, dass sie als hochwertiger Baustoff eingesetzt werden kann. Gleichzeitig können die nicht separierbaren schädlichen Komponenten inertisiert werden, so dass sie keine Umweltgefahr darstellen. Da die Aufbereitung im Lichtbogenofen jedoch sehr energieaufwändig ist, muss auch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens betrachtet werden.

2.6 Der elektrische Lichtbogenofen

Die ersten elektrischen Schmelzöfen wurden 1870 von Werner von Siemens für das Einschmelzen von Stahl gebaut und patentiert. Sie wurden mit Gleichstrom betrieben und waren wirtschaftlich noch nicht erfolgreich. Erst die Entwicklung eines kippbaren Ofens mit anhebbaren Elektroden unter Verwendung von Wechselstrom von Paul Héroult um 1900 erbrachten gute Ergebnisse und wirtschaftliche Vorteile. Heute ist der elektrische Lichtbogenofen ein Standardgerät für das Einschmelzen von Schrott mit einem wachsenden Anteil an der weltweiten Stahlerzeugung [94, 80].

Beim Lichtbogenofen wird das Schmelzgut durch Zufuhr von elektrischer Energie geschmolzen. Dies hat gegenüber der Nutzung von Primärenergie den Vorteil, dass das Schmelzgut nicht verunreinigt wird, beispielsweise durch unverbrannten Brennstoff oder Abgase. Zudem ist elektrische Energie überall leicht verfügbar und die Temperatur über den Energieeintrag gut einstellbar. Nachteilig ist ihr hoher Preis [175, 80].

In Abb. 2.8 ist der grundlegende Aufbau eines Lichtbogenofens gezeigt. Er besteht aus dem Schmelzgefäß, in welchem sich das zu schmelzende Material befindet. Es besteht aus Stahl und ist von außen gekühlt. In den Ofenraum ragen die Elektroden hinein, die meist aus Graphit bestehen, aber bei kleineren Öfen auch aus (ungraphitierter) Kohle oder Metallen bestehen können [90]. Sie sind meistens in einem gleichseitigen Dreieck angeordnet und ihre Höhe kann im Bezug zum Schmelzbad verändert werden.

Es gibt mehrere Betriebsmodi, in denen ein Lichtbogenofen betrieben werden kann. Die Art des Betriebs hängt dabei vor allem von Abstand der Elektroden von der Schmelzbadoberfläche und den elektrischen Parametern ab, welche sich im Schmelzverlauf auch ändern können.

Bei elektrisch leitendem Schmelzgut wie Stahl bildet sich der namensgebende Lichtbogen zwischen den Elektroden und dem Schmelzgut aus, welches somit ein Teil des Hauptstromkreises ist. Hier wird von direkter Lichtbogenerwärmung oder Bogenbetrieb gesprochen.

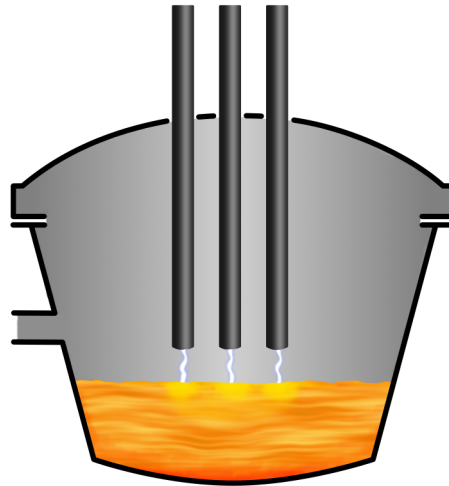


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau eines Lichtbogenofens, nach [96]

Die meisten Lichtbogenöfen werden dabei mit dreiphasigem Wechselstrom betrieben. Die Temperatur des Wechselstromplasmas wird auf 12000 bis 18000 K geschätzt [91]. Trifft der Lichtbogen auf das Schmelzgut, wird dieses dort durch den Kontakt zum Lichtbogenplasma stark erwärmt. Durch die hohe Temperatur des Plasmas verdampft Kohlenstoff von den Elektrodenenden und trifft mit hoher Geschwindigkeit auf die Schmelze. Dieser atomare *in statu nascendi*-Kohlenstoff wirkt dort als starkes Reduktionsmittel. Die Reduktionswirkung ist dabei abhängig von der Länge des Bogens, da der Kohlenstoff in einem langen Bogen Zeit hat, oxidiert zu werden.

Der Lichtbogenofen kann ebenfalls im Widerstandsmodus betrieben werden [175], es wird auch von „Schmelzen im Widerstand“ genannt. In diesem Betrieb werden die Elektroden in das Schmelzgut eingetaucht, so dass das Material durch seinen elektrischen Widerstand geheizt wird und die gesamte eingetauchte Oberfläche der Elektroden reduzierend wirken kann. Hierbei ist der elektrische Wirkungsgrad höher [80] und die Reduktionswirkung am höchsten.

2.6.1 Abfallbehandlung im elektrischen Lichtbogenofen

Im Gegensatz zur bisher angestrebten Inertisierung von schwerverwertbaren Abfällen, die darauf abzielt, die Schwermetalle möglichst fest in die mineralische Matrix einzubinden, sollen bei der Behandlung im Lichtbogenofen die Schwermetalle aus der mineralischen Phase herausgelöst und abgetrennt werden, um sie weiterverwenden zu können. Der Lichtbogenofen ist zur Zeit eine der effizientesten Methoden, Schmelzen mit sehr hohen Temperaturen und mit großen Stoffmengen zu erreichen ($> 1700^{\circ}\text{C}$).

Im ersten Schritt wird das schwermetallhaltige Material geschmolzen. Anschließend wird ein geeignetes Reduktionsmittel zur Schmelze gegeben, durch welches die Schwermetalloxide zu den jeweiligen Metallen reduziert werden (Gleichung 2.6.1). Die metallische Phase sammelt sich zu Tröpfchen zusammen und sinkt zum Boden

2 Theoretischer Teil

des Schmelzbades, da sie eine höhere Dichte als die mineralische Schmelze hat. Nach Abkühlen des Ofens können die Metalle mechanisch von der mineralischen Phase getrennt und beide Phasen der stofflichen Verwertung zugeführt werden.



M steht hier für Metall. Das Boudouard-Gleichgewicht liegt bei diesen hohen Temperaturen nahezu vollständig auf der Seite des Kohlenstoffmonoxids.

Um die thermisch stabilen Metalloxide zu ihren Metallen reduzieren zu können, sind hohe Temperaturen erforderlich, damit die freie Reaktionsenthalpie der Redoxreaktion mit Kohlenstoff negativ wird und das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der gewünschten Produkte verschoben wird. Dies wird durch Gleichung 2.6.2 ausgedrückt [11].

$$\ln K = -\frac{\Delta_R G^\circ}{RT} \quad (2.6.2)$$

Für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion steht K , R ist die universelle Gaskonstante und $\Delta_R G^\circ$ steht für freie Standardreaktionsenthalpie. Die freie Standardreaktionsenthalpie setzt sich aus den Reaktionsenthalpien der Einzelreaktionen zusammen.



Die freie Standardreaktionsenthalpie ist definiert als die Differenz der Standardreaktionsentropie multipliziert mit der Temperatur von der Standardreaktionsenthalpie:

$$\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T\Delta_R S^\ominus \quad (2.6.5)$$

Bei geringer Temperatur ist der enthalpische Teil dominierend, bei höheren Temperaturen gewinnt der entropische Teil an Bedeutung. Bei Gleichung 2.6.3 entstehen mehr gasförmige Teilchen, daher ist die Standardreaktionsentropie der Teilreaktion stark positiv. Mit steigender Temperatur sinkt die freie Standardreaktionsenthalpie also ab. Bei Ablauf der Teilreaktion 2.6.4 nimmt die Teilchenanzahl in der Gasphase ab, daher ist die Entropie negativ und $\Delta_R G^\ominus$ steigt mit der Temperatur an. Bei hohen Temperaturen werden also die Hinreaktion von Gleichung 2.6.3 und die Rückreaktion der Gleichung 2.6.4 favorisiert.

Anschaulich dargestellt wird dies durch das Ellingham-Diagramm, in welchem die freien Standardreaktionsenthalpien von Reaktionen nach der Temperatur aufgetragen sind (siehe Abb. 2.9). Dargestellt sind die freien Standardreaktionsenthalpien der Teilreaktionen nach folgenden Schema:



2 Theoretischer Teil

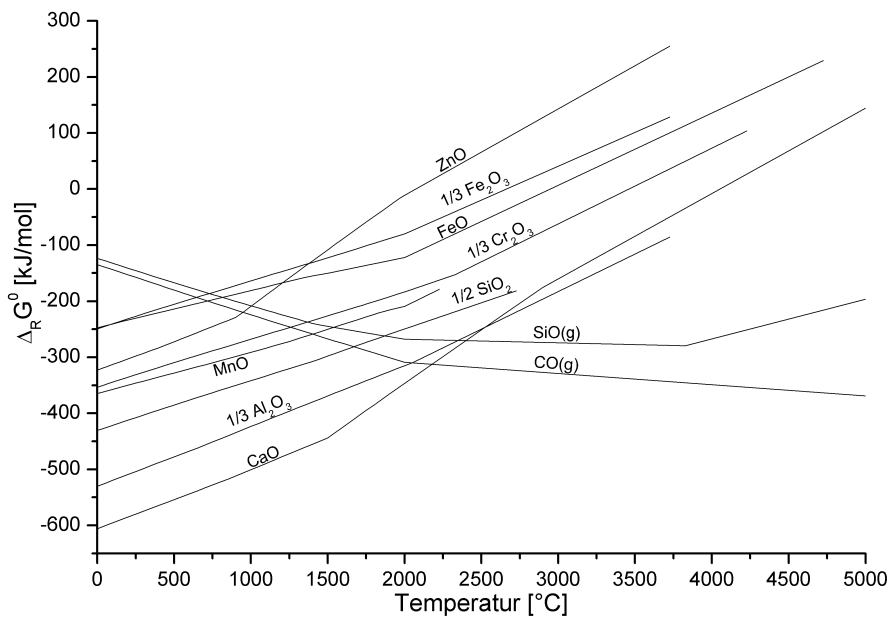


Abbildung 2.9: Ellingham-Diagramm von Redox-Teilreaktionen. Daten aus der elektronischen Datenbank [125]

Die Temperatur, ab welcher ein bestimmtes Metalloxid durch Kohlenstoff (oder ein anderes Reduktionsmittel) zum Metall reduziert werden kann, ist durch den Schnittpunkt der beiden entsprechenden Linien abzulesen. Für die quantitative Umsetzung zum Metall, ohne dieses kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, muss die Temperatur jedoch etwas überschritten werden.

Im Lichtbogenofen kann eine Maximaltemperatur von größer als 2500 °C erreicht werden. Üblicherweise wird das Material bei Temperaturen von 1300 °C bis 1800 °C geschmolzen. Bei diesen Temperaturen können alle Schwermetalle durch Kohlenstoff reduziert werden, nicht aber die Hauptkomponenten der Abfallstoffe, die Oxide der Elemente Al, Ca und Mg.

Die leichtflüchtigen Metalle wie Zn, Cd, Hg, und Pb werden zusammen mit flüchtigen Salzen mit der Abluft aus dem Ofenraum entfernt. Bei der Abkühlung der Abluft kondensieren sie und werden zum Teil wieder oxidiert.

Die genannten Formeln für die freien Standardreaktionsenthalpien gelten für reine Stoffsysteme im Gleichgewicht. Die Schmelze ist aber sehr inhomogen und die Temperaturen können lokal stark unterschiedlich sein, daher laufen die betrachteten Reaktionen nicht stöchiometrisch ab.

Das bei der Behandlung von MV-Schlacken entstehende Silicatprodukt bildet den Hauptanteil der Produkte und besteht hauptsächlich aus den Oxiden der Elemente Si, Al, Ca, Na, Mg und K. Diese Gehalte sind gegenüber denen des Ausgangsprodukts kaum verändert. Die Schwermetallgehalte der Silicatphase können soweit gesenkt wer-

den, dass sie als Inertstoff gelten kann, was durch Eluatversuche gezeigt werden konnte [90].

Das metallische Produkt ergibt etwa ein Zehntel der Gesamtmasse der Produkte und enthält zumeist Eisen, andere Schwermetalle und auch etwas Silizium. Die Zusammensetzung hängt aber natürlich von den Inhaltsstoffen des Ausgangsmaterials und seiner vorherigen Behandlung durch die Metallabscheidung ab. Das Metallprodukt kann als Schrott weiterverarbeitet werden oder im Schachtofenkonverterprozess zur Rückgewinnung von Kupfer und Nickel dienen, wobei das Eisen im Prozess gleichzeitig als Reduktionsmittel dient [90].

Die Kondensatphase kann ca. 4 bis 30 % der Produkte ausmachen. Auch ihre Zusammensetzung hängt stark vom Ausgangsmaterial ab. Die flüchtigen Schwermetalle Zn, Pb und Cd sind darin angereichert. Durch eine Abtrennung der Natrium- und Kaliumsalze kann der Anteil der Metalle noch erhöht werden und diese zurückgewonnen werden.

Ein weiterer positiver Aspekt der Behandlung ist, dass durch die hohen Temperaturen alle eventuell enthaltenen organischen Schadstoffe wie Dioxide, Furane oder polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) vollständig oxidiert werden.

Trotz dieser genannten Vorteile muss das die Abfallbehandlung im Lichtbogenofen ein ausreichendes Kosten-Nutzen-Verhältnis aufweisen können, um ökologisch und ökonomisch sinnvoll zu sein. Durch den hohen Energieverbrauch ist das Kosten-Nutzen-Verhältnis bisher noch nicht sehr gut, es ließe sich aber deutlich verbessern durch die Verwendung von Ausgangsstoffen mit hohem Schwermetallgehalt und durch die Behandlung der noch flüssigen Schlacke direkt nach ihrer Entstehung. Insbesondere eine Prozessanalytik kann zu einer Optimierung des Recyclingprozesses beitragen.

2.7 Glas und Glasübergang

Im Prozess der Abfallaufbereitung im Lichtbogenofen kann die mineralische Phase je nach ihrer Zusammensetzung auch glasig erstarren. Des weiteren werden in Laborversuchen in dieser Arbeit Gläser als Modellsubstanzen für Schlacken verwendet, da diese einen niedrigeren Schmelzpunkt haben. Es ist daher wichtig, die Eigenschaften von Glas näher zu betrachten.

Glas ist ein sehr altes Material, die menschliche Glasherstellung begann vor ca. 4000 Jahren in Ägypten. Die ersten Gläser wurden als Schmuck, später auch als Gefäße genutzt. Ab dem 19. Jahrhundert begann die wissenschaftliche Glasforschung, die schließlich dazu führte, dass Glas und keramische Gläser heute ein unverzichtbares Material in Technik, Wissenschaft, Medizin und Architektur sind [174].

Ein Glas im physikochemischen Sinne ist ein Schmelzprodukt, das ohne Kristallisation erstarrt. Es wird auch als unterkühlte, eingefrorene Schmelze bezeichnet [153]. Diese Definition beschränkt den Zustand nicht auf anorganische Stoffe, sondern schließt auch organische Stoffe mit ein. Darüber hinaus ist es gelungen, Metalle und Kohlenstoff gla-

sig erstarren zu lassen, was ihnen gegenüber den Kristallformen andere Materialeigenschaften verleiht.

Röntgenkristallographische Messungen zeigen, dass Glas strukturell mehr der Flüssigkeit ähnelt als einem kristallinen Feststoff. Um die Struktur von Gläsern zu beschreiben, wurden mehrere Theorien entwickelt. Eine weit verbreitete Sichtweise ist die Netzwerk-Hypothese, die ursprünglich von *Zachariasen* entwickelt wurde [186]. Im Falle von SiO_2 sind die Si-Atome wie im Falle des Quarzkristalls tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Diese $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder sind aber im Gegensatz zum Kristall nicht regelmäßig angeordnet (Abb. 2.10, links), sondern formen ein ungeordnetes, zufälliges Netzwerk (Abb. 2.10, Mitte). Die Sauerstoffionen sind jeweils an zwei Siliziumionen gebunden und bilden damit die Brücken zwischen den Siliziumionen [153].

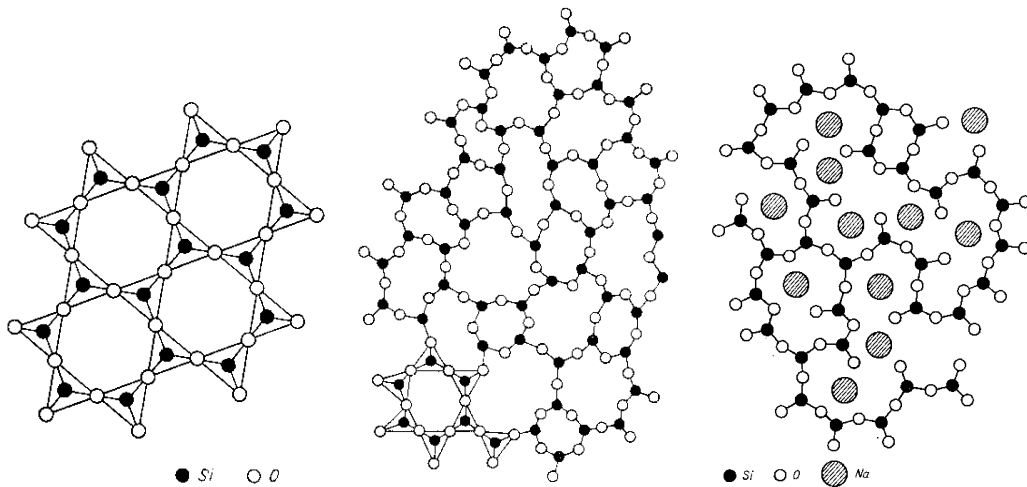
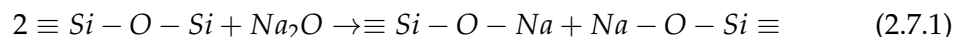


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Struktur eines Quarzkristalls (links), Quarzglas (Mitte) und Natronsilicatglas (rechts), Abbildungen aus [174].

Gläser werden nicht nur von reinen Stoffen gebildet. Mischt man ein Alkalimetall-oxid zu einer Silicatschmelze, so kann diese auch glasig erstarren (Abb. 2.10, rechts).

Stoffe, aus denen ein Glas bestehen kann, können in drei Kategorien eingeteilt werden: Netzbildner, Netzwandler und Zwischenoxide. Netzbildner werden die Elemente genannt, deren Oxide Polyeder bilden, welche sich netzwerkartig verbinden. Hierzu zählen Si, B, P, Ge, As und Be (in BeF_2).

Die Netzwandler haben einen starken Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Glases. Strukturell gesehen bricht ein beispielsweise Alkalimetall-oxid eine Si-O-Si-Verbindung auf und verringert damit den Grad der Vernetzung im Glas (Abb. 2.10, rechts) [153].



Durch das Öffnen der Netzwerk-Ketten wird unter anderem die Lage des Schmelzbereiches deutlich gesenkt, Eigenschaften wie Dichte, Brechungsindex und Härte des Glases verändern sich. Zu den Netzwerkwandlern gehören die Alkali- und Erdalkalimetalle.

Der Vollständigkeit halber soll noch die Gruppe der Zwischenoxide erwähnt werden, welche je nach Koordinationszahl (CN, engl. *coordination number*) sowohl als Netzwerkbildner als auch Netzwerkwandler fungieren können.

Der Glaszustand kann als Gegenteil des kristallinen Zustands beschrieben werden, also als vollständig ungeordnet. Bei der Glasbildung durch Abkühlen entstehen aber unweigerlich kleine kristalline Bereiche, so dass die Struktur realer Gläser durch diese kleinen Kristallite von der „idealen Unordnung“ abweicht, ebenso wie ein realer Kristall von einem idealen durch Defekte abweicht [153].

Der wichtigste Unterschied zum Kristall besteht darin, dass Gläser bei Erwärmen nicht abrupt schmelzen, sondern allmählich erweichen. Wird ein Kristall über seinen Schmelzpunkt erwärmt, so spaltet er sich in die feste und flüssige Phase auf. Dies bedeutet auch, dass sich die physikalischen Eigenschaften sprunghaft ändern. Ein Glas hingegen bleibt im Schmelzbereich homogen [168]. Auch die physikalischen Eigenschaften ändern sich in diesem Temperaturbereich nicht sprunghaft sondern kontinuierlich.

Thermodynamisch betrachtet befindet sich Glas nicht im Gleichgewicht, sondern ist metastabil. Die Energie, die zum Schmelzen des Kristalls aufgewendet wird, wird bei glasigem Erstarren nicht vollständig wieder frei.

Betrachtet man das Volumen einer abkühlenden Schmelze, so sinkt es mit sinkender Temperatur linear ab. Bei kristalliner Erstarrung sinkt das Volumen am Schmelzpunkt sprunghaft ab, um danach ebenfalls linear, aber flacher abzusinken (Abb. 2.11 durchgezogene Linie). Im Falle der Glasbildung erstarrt das Material nicht am Schmelzpunkt, sondern bildet eine unterkühlte Schmelze, deren Volumen mit sinkender Temperatur weiterhin linear sinkt, während die Viskosität ansteigt. Am Glasübergangspunkt T_g schließlich ist die Viskosität so hoch, dass das thermodynamische Gleichgewicht nicht mehr erreicht werden kann. Die Volumenänderung des Glases bewegt sich nun parallel zu der des Kristalls, liegt aber etwas höher (Abb. 2.11).

Es wurde beobachtet, dass sich der Transformationspunkt T_g unabhängig von der Zusammensetzung bei einer Viskosität von 10^{12} Pa s befindet [168].

Der Bereich der Unterkühlung und Erstarrung der Schmelze wird Schmelzbereich genannt und kann durch zwei Punkte charakterisiert werden, den Transformations- oder Glasübergangspunkt T_g und den Schmelzpunkt T_m . Der Schmelzpunkt ist dann erreicht, wenn die kristalline Phase des Glases schmilzt.

Der Transformationspunkt ist der wichtigere, da sich hier die größten Änderungen in den physikalischen Eigenschaften zeigen. Bei T_g treten bei vielen physikalischen Eigenschaften Änderungen in ihrer Temperaturabhängigkeit auf, beispielsweise die Temperaturabhängigkeit des Volumens (siehe Abb. 2.11), der Wärmekapazität, des elektrischen Widerstandes oder des Brechungskoeffizienten. Unterhalb von T_g ist laminare Strömung im Glas nicht mehr möglich, statt dessen wird Glas spröde und Rissbildung kann auftreten [168].

2 Theoretischer Teil

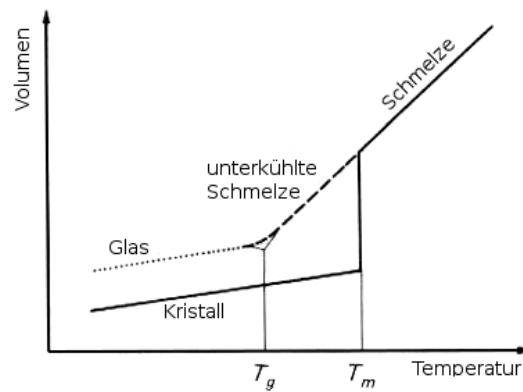


Abbildung 2.11: Schema des Volumens eines Glases in Abhängigkeit von der Temperatur (nach [153]).

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich Gläser erheblich von kristallinen Feststoffen unterscheiden. Sie besitzen zwar die gleichen chemischen Bindungen wie ein Kristall, die kleinsten Struktureinheiten sind jedoch nicht regelmäßig angeordnet sondern liegen zufällig und ungeordnet verknüpft vor. Als Konsequenz aus dieser Unordnung haben Gläser keinen punktuellen Schmelzpunkt, sondern erweichen bei Erwärmen allmählich und ohne Phasengrenze. Der Schmelzbereich wird durch den Transformationspunkt T_g und Schmelzpunkt T_m der kristallinen Mikrophasen gekennzeichnet. Am Transformationspunkt finden dabei die stärksten Änderungen der physikalischen Eigenschaften statt.

3 Experimentelles

3.1 Instrumentelle Komponenten für LIBS

Hier sollen kurz die Geräte vorgestellt werden, die für diese Arbeit verwendet wurden. Der genaue Aufbau des LIBS-Systems ist in Teil 4.2.1 näher beschrieben.

Als Anregungsquelle wurde der Doppelpuls-Laser *Twins Eazy* der Firma *Quantel* mit einer Wellenlänge von 1064 nm verwendet, deren Strahlen mittels einer Optik überlagert waren um einen kollinearen Doppelpuls-Aufbau zu ermöglichen.

Das verwendete Spektrometer *Aryelle Butterfly* der Firma *Lasertechnik Berlin (LTB)* war ein Echelle-Spektrometer. Als Detektor kam die CCD *Newton DU940* der Firma *Andor* zum Einsatz. Im Spektrometer eingebaut war ein mechanischer Chopper, der mit einer Frequenz von 25000 Hz rotierte. Das Lichtschrankensignal des Choppers sendete ein Trigger-Signal an den ersten Laser und einen Verzögerungs-Generator *DG645* der Firma *Stanford Research Systems*. Dieser sendete das Trigger-Signal für den zweiten Laser mit einer wählbaren zeitlichen Verzögerung.

Die verwendeten optischen Komponenten stammten größtenteils von den Firmen *Thorlabs*, *Edmund Optics* und *Eksma Optics*.

3.2 Technische Daten des Lichtbogenofens

Die Arbeitsgruppe „Thermochemische Reststoffbehandlung und Wertstoffrückgewinnung“ der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) betreibt einen Lichtbogenofen im kleintechnischen Maßstab aus dem Jahr 1974 mit einer elektrischen Leistung von 300 kVA und einem maximalen Materialdurchsatz von ca. 100 kg/h. Eine schematische Abbildung ist in Abb. 3.1 gezeigt.

Er besteht aus dem Ofengefäß aus Stahl welches einen Durchmesser von 950 mm und eine Höhe von 600 mm hat. Es kann von außen mit Wasser gekühlt werden.

Das Ofengefäß enthält das zu schmelzende Material. Es bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten der Materialvorlage. Das Ofengefäß kann einerseits vollständig mit Schmelzgut gefüllt sein, wobei beim Schmelzprozess nur der innere Teil der Schüttung verflüssigt wird und der äußere Teil als Isolation dient. Wird viel Energie eingetragen, schmilzt mehr Material, sinkt die Temperatur, so erstarrt Material an den Rändern. Mit diesem Verfahren (genannt „schmelzen in arteigenem Material“) kann die Temperatur der Schmelze den Schmelzpunkt der Mischung nicht überschreiten.

Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung einer feuerfesten Zustellung, welche es erlaubt, ein kleineres Schmelzvolumen zu bearbeiten. Das Ofengefäß ist hier mit einem geeigneten Mineralstoff ausgefüllt, in den eine Form aus Graphit eingebettet

3 Experimentelles

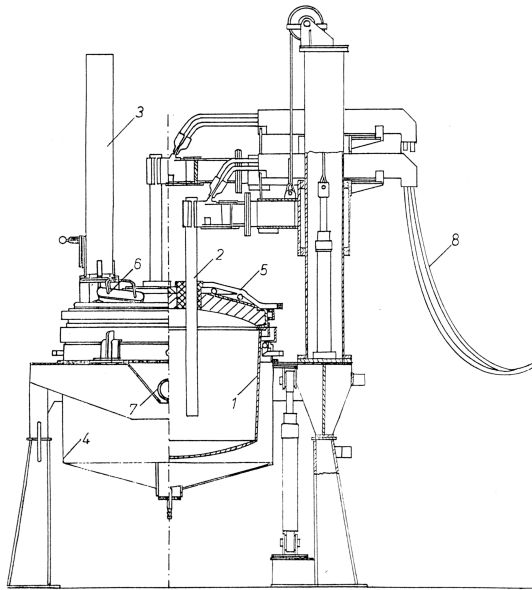


Abbildung 3.1: Schema des verwendeten Lichtbogenofens. Beschriftung: 1 Schmelzgefäß, 2 Graphitelektroden, 3 Rohr für die Abgas-Absaugung, 4 Kühlwassermantel, 5 Ofendeckel, 6 Beschickungsöffnung, 7 Gießöffnung und -rinne, 8 Stromzuführung, nach [3].



Abbildung 3.2: Ansicht des Lichtbogenofens. Die Gießrinne ist unten im Bild zu erkennen, die Elektroden darüber als vertikale Stäbe in der Mitte des Bildes. Im Hintergrund befinden sich Handling-Anlage und die Stromversorgung des LBOs.

ist. In dieser Form wird das Material geschmolzen, wobei die Menge an Material geringer ist, dafür können höhere Temperaturen erreicht werden. Der Durchmesser des in dieser Arbeit verwendeten Tiegels betrug 50 cm.

Das Gefäß kann mit einem austauschbaren Deckel verschlossen werden, welcher ebenfalls mit Wasser gekühlt werden kann. An der Oberseite des Deckels befinden sich drei kreisrunde Öffnungen, durch die die Elektroden ins Ofeninnere ragen.

Seitlich am Deckel sind zwei verschließbare Öffnungen angebracht, die zur Zugabe oder Entnahme von Material oder der Temperaturmessung dienen. Ihre Größe betrug 15×23 cm, die Neigung in Bezug zur Schmelzoberfläche ca. 60° . Die hintere Öffnung wurde für die LIBS-Messungen verwendet, die vordere diente der Zugabe oder Entnahme von Material, der Temperaturmessung mittels Temperaturfühler und des Einblasens von Reduktionsmittel während des entsprechenden Versuchs.

Ebenfalls am Deckel angebracht ist ein Stutzen, an den ein Rohr zur Absaugung der Atmosphäre im Ofenraum angebracht werden kann. Die abgesaugte Luft wird erst durch einen 27 m langen Metallschlauch geleitet, um sie abzukühlen. Dann passiert sie einen Schlauchfilter, der feste Bestandteile des Rauchs abfiltert. Der Filter war von der Firma Lüscher (Gewebefilter, Typ SK 24/2,5 m) und besitzt eine Gehäusehöhe von >3.5 m, 24 Filterschläuche und eine Filterfläche von 25 m^2 . Der mit der Zeit anfallende

3 Experimentelles

Filterkuchen wird in regelmäßigen Abständen durch einen Druckluftimpuls abgeschlagen und in den darunter stehenden Behälter befördert.

Die verwendeten Elektroden bestanden aus Graphit und hatten einen Durchmesser von 60 mm. Die Höhe der einzelnen Elektroden kann hydraulisch geregelt werden.

An der Seite des Ofengefäßes ist eine Gießrinne angebracht, durch die der Inhalt des Ofens abgegossen werden kann. Zum Abguss wird das gesamte Ofensystem aus Gefäß, Deckel, Elektroden und Elektrodenhalterung bis zu 35° in die Richtung der Gießöffnung gekippt.

Lichtbogenöfen werden in der Industrie hauptsächlich für Stahl und Schrott eingesetzt, also an elektrisch leitfähigen Stoffen. Beim Einschmelzen von Isolatoren muss der Lichtbogen durch einen Kurzschluss der drei Elektroden gezündet werden. Dies geschieht durch drei kurze Graphitstäbe, die im Dreieck in die Zwischenräume der Elektroden gelegt werden. Die flüssige Schlacke ist elektrisch leitfähig. Ist eine ausreichend große Menge der Schlacke geschmolzen, werden die Graphitstäbe entfernt und die Elektroden in die Schmelze eingetaucht (Vergleich Abb. 3.3).



Abbildung 3.3: Graphitstäbe zur Zündung des Lichtbogens, die gerade aus der Schmelze entfernt wurden. Darüber sind drei abgesägte Spitzen abgenutzter Elektroden zu sehen.

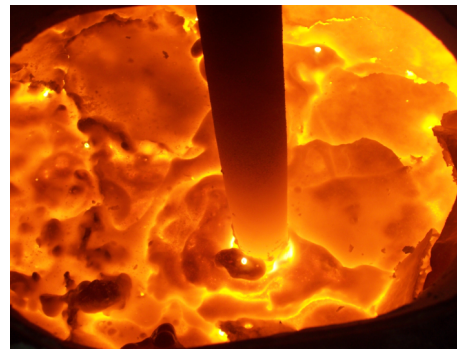


Abbildung 3.4: Ansicht durch einen Flansch auf eine der eingetauchten Elektroden im ausgeschalteten Zustand.

Da die Elektroden einzeln in ihrer Höhe verstellbar sind, ist es möglich, den Abstand zwischen Schmelzgut und Elektroden so anzupassen, dass bestimmte Reaktionsbedingungen hergestellt werden können. Ein großer Abstand wird gewählt, wenn unter nicht-reduzierenden Bedingungen geschmolzen werden soll. Der größte Teil des atomaren Kohlenstoffs, der die Elektrodenspitze verlässt, wird bereits oxidiert, bevor er auf die Schmelze trifft. Der lange Bogen sorgt außerdem für eine starke Durchmischung der Schmelze. Ein kurzer Bogen kann verwendet werden, um mehr Energie und hochenergetischen Kohlenstoff in die Schmelze zu bringen. Werden die Elektroden in die Schmelze eingetaucht, so nennt man dies *Schmelzen im Widerstand*. Der Kohlenstoff- und Energieeintrag durch die Elektroden ist sehr hoch, die Durchmischung der Schmelze aber gering.

Für spezielle Anwendungen können auch Hohlelektroden verwendet werden, die es ermöglichen, Zusatzstoffe mit Hilfe eines Gasstromes durch die Elektroden unter die Oberfläche der Schmelze zu bringen.

3.3 Analytische Methoden zur Validierung der LIBS-Ergebnisse

Zur Überprüfung der Ergebnisse von LIBS und zur Bestimmung der Zusammensetzung von Proben wurden verschiedene andere analytische Methoden benutzt. Die verwendeten Methoden und Messparameter werden im folgenden Teil dargestellt.

3.3.1 Elementmethoden

Die Validierung der LIBS-Ergebnisse erfolgte durch verschiedene andere elementanalytische Methoden. Zur Referenzanalyse von Löffelproben aus den Schmelzversuchen am Lichtbogenofen dienten ein induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) und die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Die genaue Zusammensetzung des Grundstoffes für die Glasproben wurde mittels der Rekonstitutionsanalyse ermittelt.

Optische Emissionsspektroskopie mit Induktiv gekoppeltem Plasma

Die Analyse mittels ICP-OES basiert auf der Atomemissionsspektroskopie. Eine gelöste Probe wird erst im Argonstrom zerstäubt und als Aerosol in ein Plasma geleitet. Das Plasma erhält einen konstanten Energieeintrag über elektrische Induktion von Spulen. Im Plasma wird das Aerosol verdampft, atomisiert und durch Elektronenstöße teilweise ionisiert und liegen nach der Boltzmann-Verteilung elektronisch angeregt vor. Die Emissionen der relaxierenden Teilchen können mit Hilfe einer vorhergehenden Kalibrierung quantitativ ausgewertet werden.

Die festen Schlacke-Proben wurden mit einer Lösung, deren Zusammensetzung in Tab. 3.1 aufgeführt ist und in einer Mikrowelle aufgeschlossen. Nach Filtration wurde die Lösung mit destilliertem Wasser aufgefüllt und gemessen.

Tabelle 3.1: Lösung zum Aufschluss der Schlacke-Proben

Säure	Konzentration [%]	Volumen [ml]
<i>1. Schritt:</i>		
HNO ₃	65	4
HClO ₄	60	1.5
HF	48	0.1
<i>2. Schritt:</i>		
H ₃ BO ₃	5	2.5

3 Experimentelles

Es kam das Gerät *IRIS Intrepid II* der Firma *Thermo Fisher Scientific* zum Einsatz. Die Detektion erfolgte mittels der optischen Emission. Für Mangan wurde die Linie bei Mn(I) 257.6 nm ausgewertet, für Chrom die Linie Cr(I) 283.5 nm.

Mobile Röntgenfluoreszenzanalyse

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wird die Probe mit Röntgenstrahlung angeregt. Diese energiereiche Strahlung bewirkt eine Ionisation der Atome durch das Herauslösen von kernnahen Elektronen. Äußere Elektronen relaxieren daraufhin und füllen die entstandene Vakanz. Sie geben dabei charakteristische Strahlung ab, die ebenfalls im Röntgenbereich liegt und welche qualitativ und quantitativ ausgewertet werden kann.

Da die Ergebnisse der ICP möglicherweise durch einen unvollständigen Aufschluss verfälscht gewesen sein könnten, wurde als zusätzliche Vergleichsmessung die mobile RFA herangezogen, bei der direkt am Feststoff gemessen werden kann. Es wird im Folgenden portable RFA genannt.

Es wurde ein tragbares Handgerät des Typs *Niton[®] XL3t 900* der Firma *Thermo Scientific* verwendet. Alle Proben wurden mit Hilfe eines stationären Messstandes gemessen, in welchem die portable RFA eingehängt wurde. Das Gerät enthielt eine Röntgenröhre aus Silber und wurde mit den Betriebseinstellungen von maximal 50 kV und 40 µA benutzt.

Die Proben wurden mit dem internen Messprogramm „kupfer- und zinkhaltige Erze“ gemessen, die Bestrahlungszeit betrug insgesamt 120 Sekunden. Es wurden mit folgenden geräteinternen Filtereinstellungen gemessen: Standardfilter 60 s, Filter für niedrige Elemente 30 s, Filter für leichte Elemente 30 s.

Von den erkalteten Löffelproben wurden jeweils zwei Bruchstücke je zwei Mal gemessen und diese vier Werte gemittelt. Es wurde darauf geachtet, die Innenseite der Bruchstücke zu messen, um Verfälschungen durch Oxidation oder den Kontakt mit dem eisernen Gussgefäß zu vermeiden. Die vom Gerät ausgegebenen Messunsicherheiten wurden addiert nach Formel 3.3.1.

$$u_{ges} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 \dots} \quad (3.3.1)$$

Rekonstitutionsanalyse

Bei der Rekonstitutionsanalyse wird eine unbekannte Probe so nachgestellt, dass sie mit einer Analysenmethode die exakt gleichen Messwerte liefert. Dann kann man davon ausgehen, dass Probe und bekannte Referenz gleich sind.

Im Falle von Glas oder anderen mineralischen Proben wird ein Teil der Probe in eine Boratglasschmelze überführt. Anschließend werden Referenzproben aus den Reinstoffen in gleicher Weise hergestellt, behandelt und analysiert. Die genauen Elementgehalte der Probe können dann aus den Messwerten der Referenzproben interpoliert werden. So ist eine sehr genaue Bestimmung der Probenzusammensetzung möglich [163].

Die in Teil 3.4 beschriebene Glasprobe wurde mit 1.5 g Lithiumtetraborat, 1 g NaNO₃, 1.5 g KNaCO₃, 50 mg NaIO₃ und 300 mg der Probe in eine Glasschmelze überführt.

3 Experimentelles

Diese wurde mehrfach bei bis zu 1250 °C aufgeschmolzen und anschließend mittels RFA gemessen.

Das verwendete Gerät war ein *MagiX PRO* der Firma *PANalytical*. Die Auswertung erfolgte mit dem Fundamentalparameter-Ansatz.

3.3.2 Kalorimetrische Methoden

Um die glastypischen Phasenübergänge Glasübergang und Schmelzpunkt für die untersuchten Gläser zu ermitteln, wurde auf die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl. *differential scanning calorimetry*) zurückgegriffen.

Dynamische Differenzkalorimetrie

Bei der Dynamische Differenzkalorimetrie wird die Wärmekapazität C_p der Probe als Funktion der Temperatur gemessen. Dazu wird die Probe zusammen mit einer inaktiven Vergleichsprobe in einem elektrisch gesteuerten Ofen einem Temperatur-Zeit-Programm unterworfen. Das Messsignal ergibt sich aus der Differenz der Wärmeströme vom Ofen zur Probe und vom Ofen zur Referenzprobe als Funktion der Temperatur oder der Zeit [82, 86, 176].

$$\Phi = \Phi_{\text{Probe}} - \Phi_{\text{Referenz}} \quad (3.3.2)$$

Erfährt die Probe einen Phasenübergang oder eine Reaktion, bei welcher Wärme aufgenommen oder abgegeben wird, so äußert sich dies in einer Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz. Diese Differenz kann entweder durch zwei Temperaturfühler erfasst werden, die an den beiden Proben angebracht sind (dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie), oder durch zwei Heizspiralen, welche die beiden Proben stets auf der gleichen Temperatur halten und deren aufgewendete elektrische Leistung als Funktion der Temperatur aufgezeichnet wird (dynamische Leistungsdifferenzkalorimetrie). Auf diese Weise ist es möglich, die Temperatur zu bestimmen, bei welcher ein Phasenübergang bei einer Probe auftritt.

In dieser Arbeit wurde das Gerät *STA 449 F3 Jupiter* der Firma *Netzsch* verwendet, welches mit der Wärmestromdifferenzkalorimetrie arbeitete. Die Probe wurde zu einem Pulver gemahlen und in einen Korundtiegel eingewogen. Als Referenz wurde ein leerer Tiegel verwendet, der etwa das gleiche Gewicht wie der Tiegel mit Probe hatte. Vor der eigentlichen Messung wurden die Tiegel einmal aufgeheizt und das Glas geschmolzen, um Verfälschungen der Messung durch Sintern des Pulvers zu vermeiden. Die Aufheizrate betrug 5 K/min.

3.4 Proben

Recyclingschlacken haben in der Regel einen sehr hohen Schmelzpunkt (ca. 1600 °C), weshalb eine solche Schmelze schwierig zu handhaben ist. Zudem sind diese Temperaturen von normalen Laboröfen nicht erreichbar. Daher wurden für Vorversuche Gläser

ausgewählt, um als oxidische Schmelzen eine Modellschmelze für Schlacken darzustellen, welche einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt ($\approx 1000^\circ\text{C}$) besitzen.

3.4.1 Herstellung der mineralischen Proben

Die für den Recyclingprozess interessanten Metalle sind Chrom, Mangan, Eisen, Nickel und Zink. Für die Kalibrierreihen wurden Gläser hergestellt, die diese in oxidischer Form enthielten um LIBS für diese Elemente kalibrieren zu können.

Als Probe für alle Untersuchungen an Gläsern wurde ein Glas mit einer Zusammensetzung gewählt, welches aus den drei Komponenten Siliciumdioxid, Calciumoxid und Kaliumcarbonat hergestellt wurde und welches sich durch einen niedrigen Schmelzpunkt auszeichnete ($< 1000^\circ\text{C}$). Diese Temperatur kann auch von Öfen im Labormaßstab erreicht und gehalten werden und erlaubt Messungen deutlich über dem Schmelzpunkt des Glases hinaus.

Für die Herstellung der Glasstandards wurde zunächst die Glasmatrix hergestellt, indem die Komponenten als Carbonate oder Oxide gemischt und anschließend im Ofen bei ca. 1400°C geschmolzen wurden. Hierbei zersetzten sich die Carbonate und es entwich Kohlenstoffdioxid. Das so hergestellte Glas wurde abgekühlt und zu Pulver zermahlen. Die angestrebte Zusammensetzung war: 53 % Siliciumoxid, 18 % Calciumoxid und 29 % Kaliumoxid. Die Rekonstitutionsanalyse ergab eine Zusammensetzung von 52.8 % SiO_2 , 17.7 % CaO , 28.2 % K_2O und 1.3 % nicht weiter identifizierte Verunreinigungen.

Für die Kalibrierungen wurden sieben schmale Tiegel mit Glasstandard befüllt, sie passten gleichzeitig in den Ofen und konnten zeitnah und unter den gleichen Bedingungen gemessen werden.

Für die Standards wurden jeweils die 4 Metalloxide MnO , NiO , Fe_3O_4 und ZnO in unterschiedlichen Anteilen zusammen mit 10 g des reinen Glaspulvers in die Korundtiegel eingewogen. Die Ungenauigkeiten der Einwaage sind vernachlässigbar gegenüber der Messunsicherheit von LIBS. Die Anteile der Metalloxide wurden so gewählt, dass der Gesamtgehalt der Metalle bei allen Proben ähnlich war. Die Konzentrationen der Elemente sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die Pulver wurden mit einem Spatel gründlich vermischt und in einem kleinen Laborofen zu einem kompakten Glaskörper geschmolzen. Die so präparierten Glasstandards (siehe Abb. 3.5) wurden im Tiegel belassen und als Feststoff oder Flüssigkeit vermessen.

Für aufwändigere Untersuchungen von Temperaturabhängigkeiten und Optimierungen von Messparametern wurde ein breiterer Tiegel gefüllt, der eine größere Glasoberfläche bot. Der Glasstandard für die Optimierungen wurde mit den gleichen Elementen dotiert, die auch in den Kalibrierstandards waren. Es wurden geringe Konzentrationen gewählt, um die jeweils empfindlichsten Linien der Elemente untersuchen zu können, ohne dass diese bereits Selbstabsorption zeigen.

Die Vanadium-haltigen Standards für eine matrixangepasste Kalibrierung wurden aus dem Glas hergestellt, wie es weiter oben beschrieben ist. Hierfür wurde das Glaspulver mit vanadiumoxidhaltiger Schlacke versetzt. Es wurden ebenfalls die Pulver in Korundtiegeln gemischt und anschließend geschmolzen. Die Vanadiumkonzen-

3 Experimentelles

Tabelle 3.2: Elementgehalte der Glasstandards für die Kalibrierungen und Optimierung. Konzentrationsangaben in Massenprozent

Element	Proben zur Kalibrierung							Probe für die Optimierung
Mn	0.0213	0.1076	0.0749	0.0183	0.0054	0.0380	0.0038	0.056
Ni	0.0680	0.0471	0.0940	0.0112	0.0194	0.0255	0.0013	0.057
Fe	0.2804	0.1097	0.0285	0.1898	0.0549	0.0037	0.0358	0.053
Zn	0.0012	0.0765	0.0129	0.0446	0.0992	0.0145	0.1822	0.059
Kalibrierung für Vanadium								
V	0.0132	0.0638	0.1237	0.2407	0.4427	0.6216	0.7726	1.6937



Abbildung 3.5: Bild der hergestellten Glasstandards in ihren Korundtiegeln.

trationen, die sich aus der Verdünnung der V-haltigen Schlacke ergaben, sind ebenfalls in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Recyclingproben im Lichtbogenofen

Für die Versuche am Lichtbogenofen wurde als Grundmischung eine Mischung aus 35 % CaO und 65 % Al₂O₃ verwendet. Sie wurde zum Teil aus den reinen Stoffen gemischt (industrielle Reinheit), zum Teil wurde zerkleinertes Material aus vorherigen Schmelzversuchen genommen, die nur diese beiden Komponenten in diesem Verhältnis enthielten.

Diese Grundmischung wurde im Lichtbogenofen vorgelegt und geschmolzen. Im späteren Verlauf der Versuche wurden reines MnO (zur Analyse) und für die Versuche mit Chrom ein chromhaltiger Schleifschlamm zur Schmelze hinzugegeben. Die Zusammensetzung des Schleifschlammes ist in Tabelle 3.3 angegeben. Um die Vermischung mit der restlichen Schmelze zu verbessern, wurden diese Stoffe zuvor mit 1-2 kg der Matrixmischung vermischt.

Als Reduktionsmittel wurde Kohlenstoff in Form von Petrolkoks mit einer Körnung von 0.2 - 0.8 mm verwendet und eine Aluminiumlegierung, die ein Abfallprodukt aus

3 Experimentelles

Tabelle 3.3: Zusammensetzung des verwendeten Schleifschlammes

Komponente	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃
Masse%	2.1	7.4	0.49	2.9	1.9	0.11	0.04	0.08	0.02	85

der Automobilindustrie ist. Die Zusammensetzung des Aluminiums wurde mittels der portablen RFA zu 94.2 % Al, 2 % Ti, 1 % Mn und Si und 0.5 % Cr und Mg bestimmt.

3.5 Datenverarbeitung, Statistik und verwendete Software

Die LIBS-Spektren wurden mit der mitgelieferten Software des Spektrometers aufgenommen (Sophi for Aryelle 1.0.4). Zur Auswertung der Signalintensitäten der Spektren wurde ein in dieser Arbeitsgruppe in Matlab® der Firma *The MathWorks* entwickeltes Programm verwendet.

Die Spektren wurden wie folgt behandelt: Zuerst wurde der spektralen Ordnung, in der sich die Linie befand, ein Polynom dritter Ordnung angepasst, was anschließend als Basislinie subtrahiert wurde. Dann wurde das Maximum des Signals gefunden. In dieser Arbeit wurden, soweit nicht anders beschrieben, die maximale Intensität der Elementlinien verwendet (Signalhöhe).

Die Standardabweichungen der Messungen wurden nach folgender Formel berechnet:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (3.5.1)$$

Hierbei entspricht n dem Stichprobenumfang, \bar{x} dem Mittelwert der Stichproben und x_i dem Wert der Einzelmessung.

Die Standardabweichungen u mehrerer Messungen, beispielsweise Wiederholungsmessungen n , wurden als voneinander unabhängige Messfehler addiert.

$$u_{ges} = \sqrt{\sum u_i^2} \quad (3.5.2)$$

Lineare Regression und Kalibrierung

Um eine unbekannte Konzentration eines Stoffes in einer Probe zu bestimmen, muss bei den meisten analytischen Verfahren vorher eine Kalibrierung angefertigt werden. Das Prinzip ist, dass das aufgenommene Signal I eine Funktion des Gehaltes c des Analyten in der Probe ist.

$$I = f(c) \quad (3.5.3)$$

Die Konzentration einer unbekannten Probe erhält man, indem man vom Messsignal auf die Konzentration zurückrechnet, mit der Umkehrfunktion der Kalibrierfunktion

3 Experimentelles

3.5.3 [163]. In den meisten Fällen werden Kalibrierungen mit einem Signal erstellt, welches linear von der Konzentration abhängt, oder nur im linearen Bereich des Signals. Dann kann die Kalibrierfunktion mittels linearer Regression ermittelt werden. In der optischen Atomemission können Elementlinien bei hoher Analytkonzentration Selbstabsorption zeigen, was in diesem Bereich zu einer Abnahme der Steigung der Kalibrierung führt. In diesem Bereich ist die Funktionalität des Signals nicht mehr linear vom jeweiligen Analytgehalt abhängig (siehe Teil 2.1). In dieser Arbeit wurde für Kalibrierungen nur der lineare Bereich verwendet. Für die Berechnung der Parameter der Kalibrierungen, wie Steigung, Achsenabschnitt und korrigiertes Bestimmtheitsmaß, wurden daher die Formeln der linearen Regressionsanalyse verwendet. Die Nachweisgrenzen (LOD, engl. *limit of detection*) wurden nach folgender Formel berechnet [95]:

$$LOD = \frac{3\sigma}{m} \quad (3.5.4)$$

Hier steht σ für die Standardabweichung des signalfreien detektierten Untergrundes, m für die Steigung der Kalibriergeraden. Da die Messung eines Untergrundsignals ohne Analyt nicht immer möglich war, wurde für die Berechnung der Streuung des Untergrundsignals ein Bereich direkt neben dem Analytsignal gewählt, an der sich kein Signal befand und die ermittelte Standardabweichung des Untergrundes dort verwendet. Der Untergrund war je nach Linienbreite 0.1 bis 0.3 nm vom Maximum der Linie entfernt.

Simulation von Rotations-Schwingungsbanden

Um die gemessenen Molekülemissionen eindeutig zuzuordnen, zu beschreiben und eine Abschätzung der Rotations- und Schwingungstemperatur zu erhalten, wurden Spektren aus den Molekülkonstanten berechnet und mit den gemessenen Spektren verglichen.

Es wurde ein Programm in Matlab[®] geschrieben, welches zuerst die spektrale Lage der elektronischen Rotations-Schwingungsübergänge errechnete. Übergänge liegen in experimentellen Spektren auf Grund von Linienverbreiterungen als Banden mit einer gewissen Halbwertsbreite vor. Daher wurde jeder Übergang als eine Gauß-Kurve dargestellt, was eine gute Näherung darstellt. Die Halbwertsbreite der Linien wurde aus den experimentellen Spektren bestimmt.

Die Energie E eines strahlenden elektronischen Rotations-Schwingungsüberganges ist gegeben durch die Differenz des unteren Energiezustands vom oberen Energiezustands. Diese setzen sich jeweils aus dem elektronischen (T), vibronischen (G) und Rotationsterm (F) zusammen:

$$E = (T_e'' + G''(v) + F''(J)) - (T_e' + G'(v) + F'(J)) \quad (3.5.5)$$

Die Vibrationsterme wurden mit folgender Gleichung berechnet [120]:

$$G(v) = \omega_e(v + 0.5) - \omega_e x_e(v + 0.5)^2 + \omega_e y_e(v + 0.5)^3 \quad (3.5.6)$$

3 Experimentelles

Die Terme ω_e , $\omega_e x_e$ und $\omega_e y_e$ bezeichnen die Vibrationskonstanten des anharmonischen Oszillators, v steht für die Schwingungsquantenzahl. Die Rotationsterme wurden folgendermaßen berechnet [120]:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (3.5.7)$$

Die Rotationsquantenzahl wird durch J symbolisiert. Die Rotationskonstanten B_v und D_v hängen vom Vibrationszustand ab und wurden berechnet durch ([120]):

$$B_v = B_e - \alpha_e(v+0.5) + \gamma_e(v+0.5)^2 \quad (3.5.8)$$

und

$$D_v = D_e - \beta_e(v+0.5) \quad (3.5.9)$$

Sämtliche Molekülkonstanten T_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , D_e , α_e und β_e wurden der NIST-Datenbank entnommen [119].

Die Auswahlregeln der Schwingungsübergänge sind durch das *Franck-Condon-Prinzip* gegeben und betragen beim anharmonischen Oszillator $0, \pm 1, \pm 2$ usw. Rotationsübergänge sind in den meisten Molekülen nur dann erlaubt, wenn sich die Rotationsquantenzahl beim Übergang um eins ändert, also wenn für sie gilt: $\Delta J = \pm 1$. So können die Rotationsübergänge, die einen Schwingungsübergang überlagern, in mehrere Teile aufgeteilt werden. Rotationsübergänge mit $\Delta J = -1$ werden P-Zweig genannt, Übergänge mit $\Delta J = +1$ werden als R-Zweig bezeichnet. Befindet sich das Molekül in einem elektronischen Zustand, in dem der Gesamtbahndrehimpuls der Elektronen von Null verschieden ist, so ist auch der Rotationsübergang mit $\Delta J = 0$ erlaubt. Dieser Zweig wird Q-Zweig genannt.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten aller Rotations- und Vibrationsübergänge werden im Rahmen dieser Arbeit in erster Näherung als gleich angenommen. Die Bandenintensitäten hängen somit nur von der Besetzungszahl des oberen Energiezustands N_i ab, welche durch die Boltzmann-Verteilung gegeben ist:

$$N_i = N_0 g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (3.5.10)$$

Die Anzahl der Teilchen im Grundzustand ist mit N_0 bezeichnet, g_i bezeichnet die Entartung des Zustandes, E_i dessen Energie, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Für Berechnung der Intensitätsverteilung der Rotationsbanden muss eine Rotationstemperatur spezifiziert werden. Durch den Vergleich der errechneten mit den experimentellen Spektren kann so iterativ die Rotationstemperatur erhalten werden, die im Plasma vorgeherrscht hat. Die so angegebenen Temperaturen können in dieser Arbeit jedoch nur als grobe Abschätzung angesehen werden, da die Bedingungen im Plasma dynamisch sind und sich die Messung über ein breites Zeit- und damit auch Temperaturintervall streckte. Die Moleküle können anhand der Lage und Form der spektralen Progressionen jedoch eindeutig zugeordnet werden.

4 Ergebnisse

4.1 Theoretische Untersuchungen

Im ersten Teil dieses Kapitels wird eine Möglichkeit diskutiert, wie die Genauigkeit und Präzision von LIBS durch Normierung auf einen internen Standard verbessert werden können.

Neben Mikroinhomogenitäten der Probe tragen die Probenoberfläche und ihre Veränderung durch Ablation und die Bewegung der Atmosphäre über der Probe zu Schwankungen der Messintensität und damit zu verringerter Präzision und Reproduzierbarkeit bei.

Die Wiederholpräzision einer LIBS-Messung kann jedoch verbessert werden, indem die Signalintensität auf ein Referenzsignal normiert wird. Als Referenz können sowohl externe Signale, wie die akustische Emission des Plasmas, als auch interne Emissionen, wie andere Emissionslinien oder die Gesamtemission eines Teils des Spektrums, benutzt werden [187]. Eine weit verbreitete Methode ist, das Verhältnis einer Linienintensität des gewünschten zu einer Linie eines Matrix-Elementes für die Quantifizierung zu verwenden [134]. Der Vorteil, andere Emissionslinien als internen Standard zu benutzen liegt darin, dass sie bereits im Spektrum enthalten sind und nicht zusätzlich gemessen werden müssen. Die Linie, auf die referenziert werden soll, sollte bestimmten Kriterien entsprechen. Beispielsweise sollten die oberen Energieniveaus der beiden Linien ähnlich sein um sicherzustellen, dass Analyt- und Referenzlinie bei gleicher Plasmatemperatur ähnlich stark angeregt vorliegen. Ferner soll die Referenzlinie optisch dünn sein und keine Selbstabsorption aufweisen [187].

4.1.1 Normierung der LIBS-Signale

Besonders hohe Schwankungen der Intensität treten beispielsweise auf, wenn von einer bestimmten Anzahl an Laserpulsen P nicht alle ein Plasma erzeugen. Bei einer Akkumulation wird daher nur die Intensität von $P - x$ Pulsen gemessen. Dies tritt besonders oft bei Proben auf, deren Plasmabildungsschwelle verhältnismäßig hoch liegt. Dazu zählen transparenten Proben, Flüssigkeiten oder elektrischen Nichtleitern, wie beispielsweise Schlacken oder Glas.

Durch den stochastischen Prozess der Laserabsorption in Glas [21] kann die von der Probe absorbierte Laserleistung schwanken, selbst wenn die Bestrahlungsstärke gleich bleibt. Das Laserlicht oder ein Teil davon kann von der Probe reflektiert, gestreut oder transmittiert werden. Dieser Teil steht dann nicht mehr für die Plasmabildung zur Verfügung. Wird ein Plasma mit geringerer Bestrahlungsstärke erzeugt, so sinkt auch die Plasmatemperatur [39, 152], was zu einer verringerten Signalintensität der Linien führt.

4 Ergebnisse

Als eine weitere Möglichkeit, die Wiederholpräzision von LIBS-Messung zu verbessern, soll hier untersucht werden, die Analytlinie auf eine selbstabsorbierte Linie zu normieren.

Eine Elementlinie eignet sich dann als Referenzlinie wenn der Gehalt eines Elementes in der Probe ist ausreichend hoch ist und das untere Energieniveau der gewählten Linie tief. Dann sind die Voraussetzungen erfüllt, dass die Linie gesättigt ist, das heißt ihre Intensität hängt nicht mehr von der Anzahl der Spezies im Plasma (und damit vom Gehalt in der Probe) ab. Entsprechende Linien sind meistens sogenannte Resonanzlinien, das heißt Linien, deren unterer elektronischer Zustand der Grundzustand ist, oder diesem sehr nahe.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Wahl von Linien, die zu einem der Elemente gehören, die die Matrix bilden. Diese werden vor allem durch ihre hohe Konzentration im Plasma gesättigt.

4.1.2 Modellierung eines Plasmas

Mit Hilfe eines einfachen Plasmamodells soll untersucht werden, ob sich das Verhältnis einer optisch dünnen zu einer optisch dichten, selbstabsorbierten Linie für eine Kalibrierung eignet und welchen Einfluss es auf die Linearität der Kalibriergeraden hat. Soll nur dieser Einfluss untersucht werden, können für das Plasmamodell einige vereinfachende Näherungen gegenüber realen Plasmen gemacht werden.

Betrachtet wird ein hier Plasma, welches kugelförmig, homogen und statisch ist. Es wird ferner davon ausgegangen, dass sich das gesamte Plasma im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (LTE, engl. *local thermodynamic equilibrium*) befindet, das heißt dass alle Verteilungsfunktionen durch die Boltzmann-Statistik beschrieben sind, mit Ausnahme der Strahlungsenergie. Das Plasma ist optisch dünn für die Wellenlängen, bei denen keine Teilchen absorbieren.

Das von einem räumlich begrenzten Plasma emittierte Licht kann durch die Gleichung des Strahlungstransfers (engl. *radiative transfer*) beschrieben werden [102]:

$$\frac{dI_\nu(x)}{dx} = \varepsilon_\nu(x) - \kappa'(\nu, x)I_\nu(x) \quad (4.1.1)$$

Die Menge an Licht, die an einer bestimmten Stelle des Plasmas entlang der Achse x ausgesendet wird, erhöht sich durch die Emission ε_ν und verringert sich durch Absorption κ' , welche von der Intensität des einfallenden Lichtes I_ν abhängt. ν steht für die Frequenz und x bezeichnet die Weglänge im Plasma. Für ein homogenes Plasma, in dem der Absorptionskoeffizient innerhalb des Plasmas konstant ist, ist die Lösung von Gleichung 4.1.1:

$$I_\nu(x_0) = I_\nu(0) \cdot e^{-\kappa'(\nu)x_0} + \frac{\varepsilon_\nu(x)}{\kappa'(\nu, x)}(1 - e^{-\kappa'(\nu)x_0}) \quad (4.1.2)$$

4 Ergebnisse

x_0 steht für die Gesamtlänge des Plasmas. In einem Emissionsexperiment ist die Strahlung, die außerhalb des Plasmas entspringt, $I_\nu(0)$, Null. Daher kann man Gleichung 4.1.2 umformen zu:

$$I_\nu(x_0) = \frac{\varepsilon_\nu(x)}{\kappa'(\nu, x)} \cdot (1 - e^{-\kappa'(\nu)x_0}) \quad (4.1.3)$$

Diese Gleichung gilt für optisch dünne wie für optisch dichte Linien. In einem Plasma im LTE gilt das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz, das besagt, dass für ein Gas im thermodynamischem Gleichgewicht die aufgenommene Strahlungsleistung gleich der Menge der abgegebenen Strahlungsleistung ist. Das heißt, dass bei einem Körper im thermischen Gleichgewicht das Verhältnis zwischen Absorption κ' und Emission ε bei einer Frequenz ν der Schwarzkörperstrahlung B entsprechen.

$$\frac{\varepsilon_\nu}{\kappa'(\nu)} = B_\nu(T) \quad (4.1.4)$$

oder

$$\varepsilon_\nu = \kappa'(\nu) \cdot B_\nu(T) \quad (4.1.5)$$

Daher kann man Gleichung 4.1.3 schreiben als:

$$I_\nu(x_0) = B_\nu(T) \cdot (1 - e^{-\kappa'(\nu)x_0}) \quad (4.1.6)$$

Die spektrale spezifische Strahlung eines schwarzen Körpers wird durch das Plancksche Strahlungsgesetz beschrieben:

$$B_\nu(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1} \quad (4.1.7)$$

Die Absorption κ_L einer Linie ist proportional zur Anzahl der Teilchen n_i , der einfallenden Intensität $h\nu$, dem Einstein-Koeffizienten der Absorption B_{ik} und dem normierten Linienprofil P_ν :

$$\kappa_L = \frac{h\nu}{c} \cdot n_i B_{ik} P_\nu \quad (4.1.8)$$

Die stimulierte Emission kann in die Gleichung integriert werden, da sie die gleiche Wellenlänge besitzt wie die einfallende Strahlung und als negative Absorption angesehen werden kann.

$$\kappa'_L(\nu) = \frac{h\nu}{c} P_\nu \cdot (n_i B_{ik} - n_k B_{ki}) \quad (4.1.9)$$

Dies gilt, wenn die Linienprofile der Absorption und der stimulierten Emission gleich sind, was in einem kollisionsdominierten Plasma im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht gegeben ist [102].

4 Ergebnisse

Die Menge an spontan emittiertem Licht ist proportional zur Anzahl der Teilchen im angeregten Zustand n_k und dem Einstein-Koeffizienten für die spontane Emission A_{ki} :

$$\varepsilon_L = \frac{h\nu}{4\pi} \cdot A_{ki} \cdot n_k \quad (4.1.10)$$

Normiert auf das Linienprofil P_ν ergibt das:

$$\varepsilon_{\nu,L} = \frac{h\nu}{4\pi} \cdot A_{ki} \cdot n_k \cdot P_\nu \quad (4.1.11)$$

Ersetzt man in Gleichung 4.1.9 n_i und n_k durch die jeweilige Boltzmann-Statistik

$$n_i = n \frac{g_i}{Z} e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (4.1.12)$$

erhält man:

$$\kappa' = \frac{h\nu}{c} P_\nu n \cdot \left(B_{ik} \frac{g_i}{Z} e^{-\frac{E_i}{kT}} - B_{ki} \frac{g_k}{Z} e^{-\frac{E_k}{kT}} \right) \quad (4.1.13)$$

Sind die Zustände i und k entartet, so ist der Zusammenhang zwischen den Einstein-Koeffizienten:

$$B_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \cdot B_{ik} = A_{ki} \cdot \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} \quad (4.1.14)$$

Nun kann man den Einstein-Koeffizienten B_{ki} ersetzen:

$$\kappa' = \frac{h\nu}{c} P_\nu n B_{ik} \frac{g_i}{Z} \cdot \left(e^{-\frac{E_i}{kT}} - e^{-\frac{E_k}{kT}} \right) \quad (4.1.15)$$

und erhält am Ende:

$$\kappa' = \frac{c^2}{8\pi\nu^2} \cdot n P_\nu A_{ki} \frac{g_k}{Z} \cdot \left(e^{-\frac{E_i}{kT}} - e^{-\frac{E_k}{kT}} \right) \quad (4.1.16)$$

Den Koeffizient der Absorption kann man nun in Gleichung 4.1.3 einsetzen und die Intensität von Atomlinien berechnen.

Die Teilchendichte n steht nur für die Dichte der Atome im Plasma. Bei den in LIBS-Plasmen auftretenden Temperaturen von ca. 10 000 °C ist jedoch bereits ein signifikanter Teil der Teilchen ionisiert. Das Verhältnis Ionen zu Atome wird durch die Saha-Gleichung beschrieben:

$$\frac{n_{El}^+ \cdot n_e}{n_{El}^0} = \frac{2}{\Lambda^3} \cdot \frac{Z_{El}^+}{Z_{El}^0} \cdot e^{-\frac{E_{El}}{kT}} \quad (4.1.17)$$

Λ ist hier:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m_e kT}} \quad (4.1.18)$$

4.1.3 Simulation einer Kalibrierung

Mit dem oben beschriebenen Modell wurden Kalibrierungen simuliert und den Effekt der Normierung auf eine gesättigte Linie untersucht. Die Eingangsparameter für die Berechnungen wurden so gewählt, dass sie möglichst nah an typischen experimentellen Bedingungen lagen. Es wurden die gleichen Elementlinien zur Berechnung verwendet, wie sie auch experimentell verwendet wurden. Die gewählten Konzentrationen orientierten sich an denen der realen Experimente (Vgl. Abschnitt 3.4).

Im Folgenden wird untersucht, wie sich Änderungen der Plasmatemperatur auf die Intensitäten der Linien und das Verhältnis der Intensität einer optisch dünnen zu einer gesättigten Linie auswirken. Hier wird jeweils nur eine Linien von zwei Elementen, a und b, untersucht. Daher wurden nur die Teilchendichten dieser zwei Elemente in die Berechnung einbezogen. Andere Elemente, wie Sauerstoff oder weitere Glaszusätze wurden hier aus Gründen der Komplexität nicht betrachtet.

Zur Elektronendichte n_e tragen beide Elemente a und b bei:

$$n_e = n_a^+ + n_b^+ \quad (4.1.19)$$

Die jeweilige Gesamtdichte n eines Elementes teilt sich auf in die Dichte der neutralen Teilchen n^0 und der Ionen n^+ .

$$n_a = n_a^0 + n_a^+ \quad (4.1.20)$$

$$n_b = n_b^0 + n_b^+ \quad (4.1.21)$$

Aus den Gleichungen 4.1.16, 4.1.17, 4.1.19, 4.1.20 und 4.1.21 kann man über ein Polynom vierten Grades alle Unbekannten berechnen und erhält die Teilchendichten der neutralen Spezies im Plasma.

Die oben beschriebenen Formeln wurden mit Matlab® in ein Programm zusammengefasst, welches die Linienintensität zweier Übergänge aus ihren Grundparametern und den Plasmaparametern berechnet.

Als Analyt wurde Mangan gewählt mit der Linie Mn(I) 403.076 nm. Sie ist sehr empfindlich und dient zum Nachweis von sehr geringen Mangangehalten. Als Matrixelement diente Calcium, da es oft in Gläsern vertreten ist und viele intensive Linien besitzt. Die Linie Ca(I) 429.899 nm diente hier als interner Standard. Die Linienparameter, die in den Berechnungen verwendet wurden, sind in Tabelle 4.1 angegeben. Sie wurden der Datenbank *Kurucz' atomic spectral line database* entnommen [159].

Um die Normierung auf eine gesättigte Linie zu testen, wurden die Emissionsspektren von 50 binären Gemischen mit einem Anteil von Mn von 0.01 % bis 10 % simuliert und aus den Intensitäten der jeweiligen Mn(I) 403.076 nm Linie eine Kalibriergerade ermittelt.

Die Plasmatemperatur wurde auf 10 000 K festgesetzt und für jede individuelle Simulation mit einem zufälligen Fehler von 10 % belegt. Für jedes Gemisch wurden so zehn einzelne Spektren simuliert. Die maximale Intensität der Mn-Linie wurde für jede

4 Ergebnisse

Tabelle 4.1: Übersicht und spektrale Parameter der zur Simulation verwendeten Linien

Element:		Mn	Ca	Zn
Ionisierungsstufe:		I	I	I
Wellenlänge:	nm	403.076	429.8988	481.0528
Einsteinkoeffizient der spontanen Emission:	s^{-1}	2.53E+07	4.66E+07	7.00E+07
Unteres Energieniveau:	eV	2.114357	1.885935	4.078159
Oberes Energieniveau:	eV	5.199335	4.76935	6.654963
Linienbreite:	nm	0.012166	0.022166	0.01
Ionisierungsenergie:	eV	7.435	6.111	9.393

Zusammensetzung über diese zehn Spektren gemittelt. Die erhaltenen Werte wurden anschließend mit den auf Ca normierten Intensitäten verglichen.

Dazu wurde das Verhältnis aus jeweils der Intensität der Mn-Linie und der Ca-Linie gebildet und ebenfalls gemittelt. Als ein weiteres Maß für die Qualität der Gehaltsbestimmung wurde die Standardabweichung der zehn gemittelten Einzelwerte gebildet.

Abbildung 4.1 zeigt die generierte Kalibrierkurve aus den unbearbeiteten Mn-Intensitäten aus der Simulation. Trägt man hingegen das Verhältnis der Linien Mn(I) 403.076 nm/Ca(I) 429.899 nm nach der Eingangskonzentration auf, sind sowohl die Streuung der Intensität als auch die Standardabweichung deutlich verringert (Abb. 4.2). Die durchschnittliche relative Standardabweichung sinkt durch Normierung von 16 % auf 3 %.

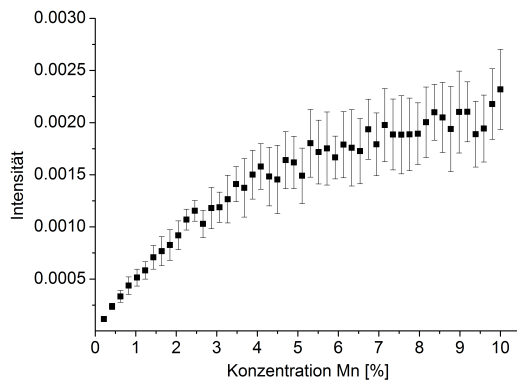


Abbildung 4.1: Simulierte Kalibrierkurve unter Verwendung der Intensität der Linie Mn(I) 403.076 nm.

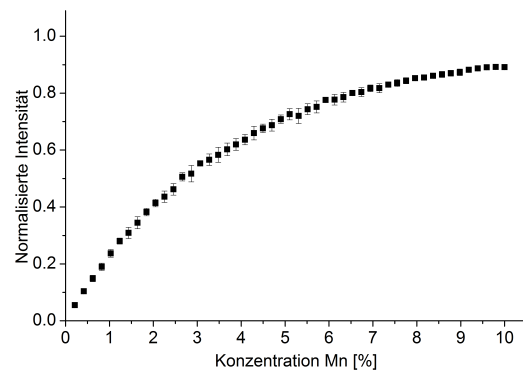


Abbildung 4.2: Simulierte Kalibrierkurve des Verhältnisses Mn(I) 403.076 nm / Ca(I) 429.899 nm.

Um neben der Standardabweichung auch eine Aussage über die analytische Güte der erhaltenen Verteilungen treffen zu können, wurde im Folgenden nur der lineare Bereich der Kalibrierfunktion betrachtet. Abb. 4.3 und 4.4 zeigen eine simulierte Kalibrierkurve im linearen Bereich der Linie Mn(I) 403.076 nm. Die Normierung bewirkt eine deutliche Verbesserung des korrigierten Bestimmtheitsmaßes von 0.992 auf 0.9997. Der linea-

4 Ergebnisse

re Zusammenhang zwischen der Mn-Konzentration und der Mn-Linienintensität wird also durch Normierung deutlich verbessert.

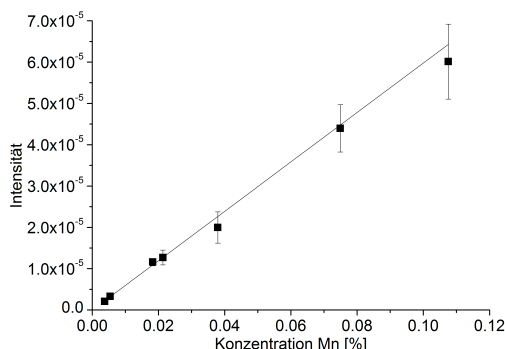


Abbildung 4.3: Simulierte Kalibrierung der Linie Mn(I) 403.076 nm im Konzentrationsbereich 0.04 % bis 0.1 % Mangan im Plasma.

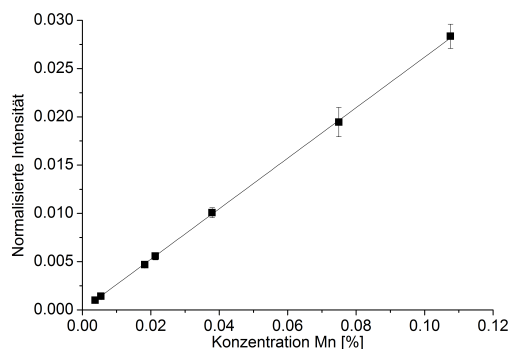


Abbildung 4.4: Simulierte Kalibrierung des Verhältnisses Mn(I) 403.076 nm zu Ca(I) 429.899 nm im Konzentrationsbereich 0.04 % bis 0.1 % Mangan im Plasma.

Die optische Dichte (OD) der Linien berechnet wird aus dem Absorptionskoeffizient und der Ausdehnung des Plasmas berechnet:

$$OD = \kappa' \cdot L \quad (4.1.22)$$

Die höchste optische Dichte der Manganlinie bei einer Konzentration von 0.108 % lag bei 0.0313, das heißt die Linie war im gesamten Konzentrationsbereich optisch dünn. Die OD der Referenzlinie betrug zwischen 22 und 24 und war somit stets deutlich optisch dicht.

Nun wurde mit der oben gezeigten Kalibrierung eine Quantifizierung durchgeführt. Dafür wurden erneut zehn Spektren mit zufälligen Mangangehalten im Bereich der Kalibrierung simuliert. Die Berechnung erfolgte wie oben beschrieben, das heißt pro Konzentration wurden zehn Spektren berechnet mit einer Plasmatemperatur von $10\,000\text{ K} \pm 10\%$. Aus den so generierten Intensitäten wurde nun mit Hilfe der oben beschriebenen Kalibrierung auf die Mn-Konzentration zurückgerechnet und das Ergebnis mit dem zur Simulation eingesetzten Wert verglichen. In Abb. 4.5 ist das Ergebnis des Testdatensatzes aufgetragen. Die Eingabekonzentrationen für die generierten Spektren sind zum Vergleich ebenfalls dargestellt.

Benutzte man die Intensität, gelang die Rückrechnung auf die eingesetzte Mn-Konzentration mit einer mittleren Richtigkeit von 96.94 %. Wurde die normierte Intensität verwendet, so gelang die Quantifizierung mit durchschnittlich 99.49 % Richtigkeit. Auch hier ist die Präzision des Linienvhältnisses mit 5.9 % besser als die der einfachen Intensität mit 15.4 %.

Um auch die Normierung einer Linie zu testen, dessen Energieniveaus stärker von dem der zur Normierung herangezogenen Übergangs abweichen, wurde eine weitere Kalibrierung für das Element Zink mit der Linie Zn(I) 481.0528 nm simuliert. Abbildung

4 Ergebnisse

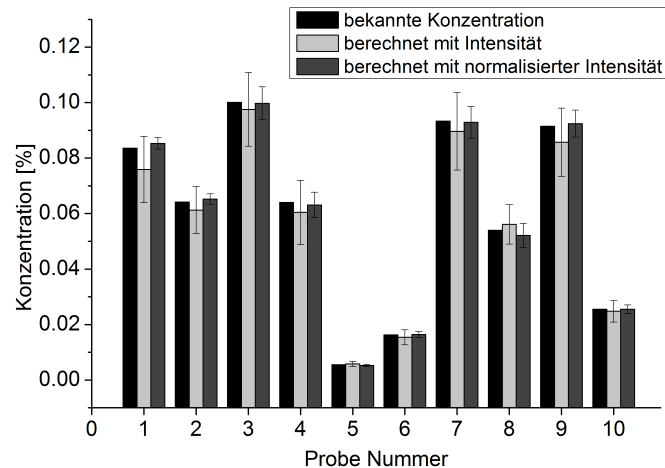


Abbildung 4.5: Kreuzvalidierung mit 10 simulierten Proben unterschiedlicher Plasmatemperatur.

gen 4.6 und 4.7 kann entnommen werden, dass auch hier die Linearität und Präzision der Geraden durch Normierung verbessert werden können. Die durchschnittliche relative Standardabweichung des Signals sinkt von 39 % auf 20 %.

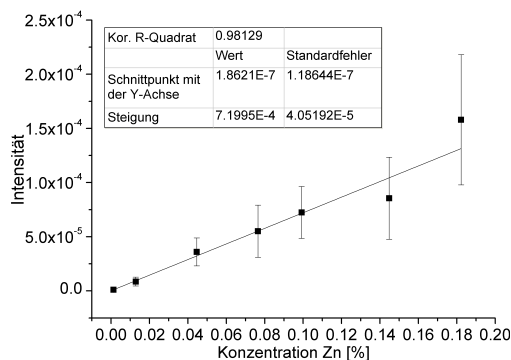


Abbildung 4.6: Berechnete Kalibrierung der Linie Zn(I) 481.0528 nm mit der Intensität.

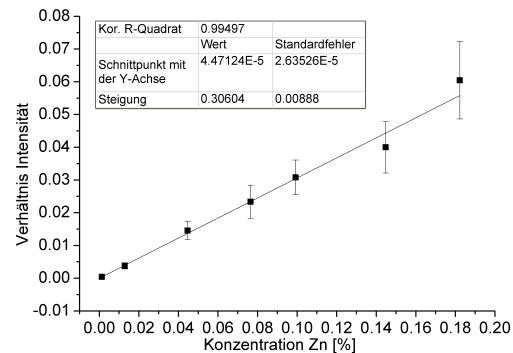


Abbildung 4.7: Berechnete Kalibrierung mit dem Intensitätsverhältnis Zn(I) 481.0528 nm / Ca(I) 429.899 nm.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass LIBS-Messungen oftmals eine geringe Wiederholpräzision aufweisen, welche auf Fluktuationen der Gesamtintensität der Spektren zurückgeführt werden kann, die durch die Akkumulation einer unterschiedlichen Anzahl von Plasmen entsteht. Auch die von Plasma zu Plasma unterschiedliche Plasmatemperatur kann zu Fluktuationen der Intensität führen.

In theoretischen Berechnungen mit Hilfe eines Plasmamodells konnte gezeigt werden, dass das Teilen einer optisch dünnen Linie eines Analyten durch eine optisch dichte, gesättigte Linie eines Elementes der Probenmatrix, die Wiederholpräzision von Messungen verbessern kann. Die Normierung auf eine optisch gesättigte Linie eines

4 Ergebnisse

Matrixelementes bewirkt eine Verbesserung der Linearität einer Kalibriergeraden, eine höhere Genauigkeit und Präzision der Messungen, was genauere Messungen erlaubt, selbst wenn das Messsignal von wiederholten Messungen einer starken Streuung unterliegt.

4.2 Planung und Aufbau des LIBS-Systems

Der Vorteil von LIBS, Proben mit großer Entfernung messen zu können, wurde in vielen Versuchsaufbauten ausgenutzt, die in der Literatur beschrieben sind. Dieser Vorteil ist besonders bei der Untersuchung von gefährlichen Proben von großer Relevanz. Im Bereich der inneren Sicherheit wird daran geforscht, LIBS für die Fernerkennung von Explosivstoffen [24, 71, 106, 108], biologischen Gefahren [24, 116] oder radioaktiven Stoffen und Abfällen [124, 184, 185] einzusetzen. Einen weiteren wichtigen Einsatzbereich bietet die Geologie. Hier wird untersucht, LIBS zur Identifizierung und räumlichen Bestimmung von Elementen und Mineralien [46, 72, 79, 109, 156] und für das Finden von Rohstoffen [61] und Schwermetallen [13] zu verwenden.

Am 6. August 2012 kam ein weiteres, spektakuläres Einsatzfeld für LIBS hinzu: das Mars Science Laboratory (MSL) mit dem autonomen Rover *Curiosity* landete auf dem Mars. An Bord befindet sich die sogenannte ChemCam, ein LIBS-Gerät, welches Gestein und Boden in einer Entfernung von bis zu 7 m auf seine elementare Zusammensetzung untersuchen soll [117]. Die Anwendung von LIBS unter Mars-ähnlichen Atmosphärenbedingungen wurde vorher auf der Erde getestet [147, 149, 158].

Ein genügend großer Abstand zwischen Probe und Optik ist besonders dann wichtig, wenn die Probe eine Gefahr für den Menschen oder die Messtechnik darstellen könnte. Werden heiße Materialien, wie Metall- oder Mineralschmelzen *in situ* gemessen, kann die Wärmestrahlung oder Spritzer aus der Schmelze die Messapparatur beeinträchtigen. Die für heiße Proben in der Literatur verwendeten Messdistanzen reichen von wenigen Zentimetern [140], wobei aber die optischen Komponenten mit einem Gassstrom gekühlt wurden, über eine Distanz von wenigen Metern [73, 88, 132] bis zu 10 bis 12 m [63, 171].

Im folgenden Abschnitt wird das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte, vielseitige LIBS-System vorgestellt, welches sowohl mit einer Sammeloptik, welche auf Linsen basiert, betrieben werden kann, als auch mit einem Teleskop, was einen größeren Abstand zur Probe ermöglicht.

Anschließend erfolgt eine statistische Untersuchung der LIBS-Messungen. Messungen unter hohem Abstand weisen häufig eine geringere Messintensität auf, daher ist hier eine statistische Betrachtung besonders wichtig. Es soll zuerst ermittelt werden, welche Anzahl akkumulierter Laserpulse eine optimale relative Standardabweichung bieten. Anschließend wird untersucht, wie sich die Intensitätsschwankungen bei Proben mit hoher Plasmabildungsschwelle reduzieren lassen.

4.2.1 Experimenteller Aufbau

Das LIBS-System, welches in dieser Arbeit aufgebaut wurde, soll vielen Anforderungen genügen: Es sollte mobil sein, damit es im Labor zusammengebaut und getestet werden kann und anschließend zu einem Anwendungsort gebracht werden kann. Der wichtigste Anwendungsort war eine industrielle Halle, in der verschiedene Arten von Öfen stehen. Hier kann es im Gegensatz zu Laborbedingungen zu einer höheren Lufttemperatur, Vibrationen und einer hohen Staubbelastung kommen. Alle Komponenten

4 Ergebnisse

wurden ausgewählt, unter diesen erschwerten Bedingungen zuverlässig arbeiten zu können.

Alle Komponenten, die für LIBS-Messungen notwendig sind, wurden auf einen Wagen mit Rädern montiert. Der Wagen wurde aus Aluminiumprofilen der Firma item Industrietechnik GmbH gefertigt, da diese eine hohe Flexibilität und Erweiterungsmöglichkeit der Konstruktion und gute Kompatibilität mit der verwendeten Optomechanik bot.

Der Innenraum des Wagens wurde in drei Ebenen unterteilt. Abb. 4.8 zeigt eine Darstellung des Wagens mit den Komponenten. Die oberste Ebene enthielt den Doppelpuls-Laser und wurde mit Aluminiumplatten verkleidet, um Streustrahlung zu vermeiden und die Lasersicherheit zu erhöhen.

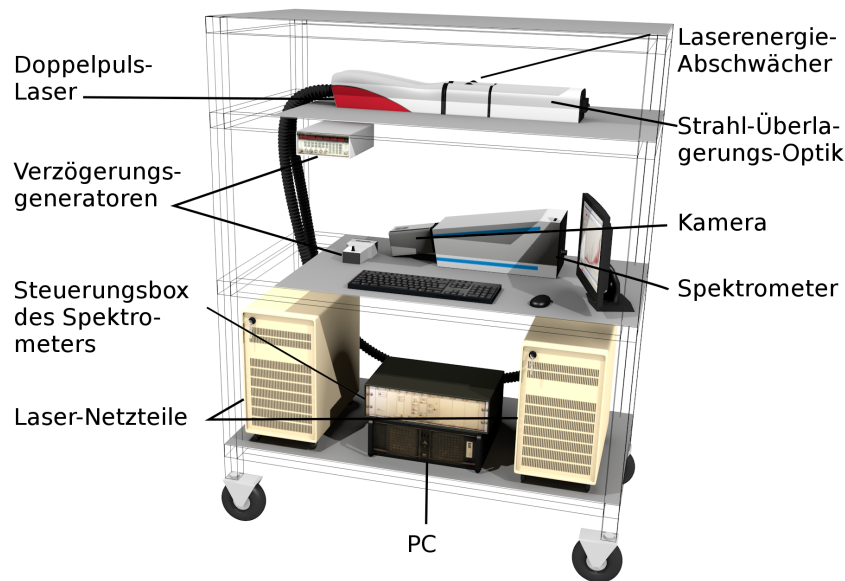


Abbildung 4.8: Schema und Aufteilung des mobilen LIBS-Wagens und der Komponenten.

In der mittleren Ebene wurden die Komponenten, die für die Durchführung und Steuerung der Messungen wichtig sind, untergebracht. Hier befinden sich das Spektrometer, die Verzögerungsgeneratoren, der Bildschirm und die Eingabegeräte des Steuerungs-Computers. Die untere Ebene schließlich enthielt die beiden Netzteile des DoppelpulsLasers, die Steuerungsbox des Spektrometers, den Computer und einen kleinen Schubladenschrank für optomechanische und andere Kleinteile.

Laser

Für LIBS sind gütegeschaltete (Q-switched) Nd:YAG-Laser die am häufigsten genutzten Laser [134], aufgrund ihrer hohen Leistung und geringem Wartungsaufwand. Der anregende Doppelpuls-Laser und die dazugehörigen Netzteile mussten auch bei Temperaturschwankungen, die neben einem großen Ofen auftreten können, eine stabile

Leistung liefern. Aufgrund der Temperaturempfindlichkeit von Wellenlängenvervielfachern wurde die fundamentale Wellenlänge des Nd:YAG, 1064 nm, gewählt. Die zu untersuchenden Recyclingschlacken sind in den meisten Fällen mikrokristallin und farbig und absorbieren diese Wellenlänge gut.

Der Abstand zwischen Optik und der Probe muss bei Schmelzen ca. 1 bis 3 Meter betragen, um die Optik vor der hohen Probertemperatur zu schützen. Daher muss die Bestrahlungsstärke des Lasers auch bei Fokussierung mit großer Brennweite für eine Plasmabildung ausreichen.

Die Verwendung von einem Doppelpuls-System aus zwei Lasern sollte die Empfindlichkeit der Messungen verbessern [162], die bei flüssigen Proben und hohem Abstand zur Probe geringer ausfallen als bei üblichen Laborsystemen. Der Doppelpuls-Laser bestand aus zwei unabhängigen Lasern mit ihrem jeweiligen Netzteil. Hinter jedem Laserkopf war ein Strahlabschwächer und anschließend die Strahlüberlagerungsoptik. Somit war man in der Wahl der individuellen Laserpulsenergie und der Interpulszeit unbeschränkt.

Spektrometer und Detektor

Echelle-Spektrometer eignen sich besonders gut für LIBS, da sie einen breiten spektralen Bereich und gleichzeitig eine hohe Auflösung bieten (siehe Teil 3.1) [134]. In dieser Arbeit wurde das Spektrometer *Aryelle Butterfly* der Firma *Lasertechnik Berlin (LTB)* verwendet.

Als Detektoren für LIBS kommen vor allem intensivierte CCD-Sensoren (ICCD) zum Einsatz. Die sind jedoch teuer und weniger robust als CCD-Sensoren. Eine andere Möglichkeit besteht darin, einem CCD-Detektor zu verwenden und das unspezifische Kontinuum des Plasmas mit einem optomechanischen Modulator abzutrennen [115]. Er besteht aus einer sich schnell drehenden Scheibe mit acht Schlitzen, durch die Licht in das Spektrometer gelangen kann (im Folgenden „Chopper“ genannt). Mit Hilfe einer Lichtschranke kann der Laserpuls und damit das Licht des Plasmas und die Öffnung des Eintrittslochs zeitlich synchronisiert werden.

Optik

Gerade bei LIBS-Messungen mit einem größeren Abstand zwischen Fokussierungsoptik und Probe (LSD, engl. *lens to sample distance*) ist es zweckmäßig, die optischen Achsen der Laserfokussierung und der Sammeloptik für die Emission identisch zu wählen. Dies bewirkt, dass wenn sich der Abstand der Probe leicht verändert, was beispielsweise durch Pegelschwankungen durch Zugaben oder Entnahmen von Material geschehen kann, die Brennpunkte des Lasers und der Sammeloptik sich nicht seitlich gegeneinander verschieben. So wird sichergestellt, dass auch bei leichten Änderungen des LSD noch Signal empfangen werden kann, was die Robustheit des Systems erhöht.

Für Messungen an kleineren Laboröfen wurde der folgende optische Aufbau verwendet. Er zeichnet sich durch wenige optische Bauteile und eine einfache Justierung aus und kann flexibel an Messbedingungen angepasst werden.

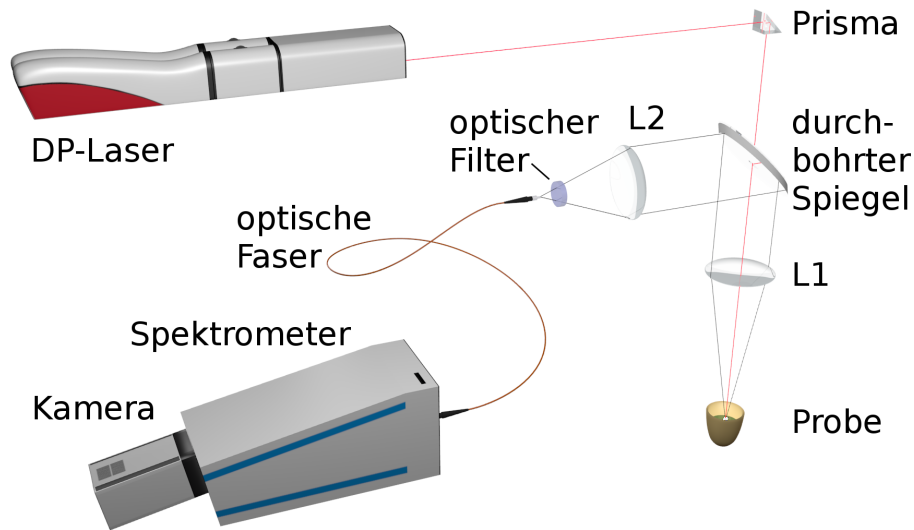


Abbildung 4.9: Schema des experimentellen Aufbaus der Optik.

Wie in Abb. 4.9 schematisch dargestellt, verläuft der Laserstrahl senkrecht von oben durch einen durchbohrten Spiegel auf die Probenoberfläche. Die Linse L1 sammelt das emittierte Licht des Plasmas. Dieses wurde vom durchbohrten Spiegel im Winkel von 90° abgelenkt und von einer weiteren Linse L2 auf den Eingang einer optischen Faser (Quarz mit Glas-Mantel, eigene Herstellung aus Komponenten der Firma Thorlabs Inc, Durchmesser des Kerns $600\text{ }\mu\text{m}$) fokussiert. Da ein Teil des Laserlichtes von der Probenoberfläche reflektiert werden kann, wurde der Fasereingang durch einen optischen Filter vor dem Laser geschützt, der für die Wellenlängen $350 - 700\text{ nm}$ transparent ist.

Die optischen Bauteile wurden an Aluminiumprofile angebracht, die, wenn nicht anders spezifiziert, direkt am Wagen befestigt waren.

Da der Messwagen mobil sein sollte, war es zweckmäßig, das emittierte Licht des Plasmas mit einer optischen Faser in das Spektrometer zu leiten. Je nach Anwendung konnte dann die Optik dem jeweiligen Ofen oder Abstand zur Probe angepasst werden, ohne das Spektrometer bewegen oder ausrichten zu müssen.

Eine genaue Beschreibung des Teleskop-Aufbaus für den Lichtbogenofen erfolgt in Abschnitt 4.8.1.

4.2.2 Bestimmung der absoluten Verzögerungszeit

Die Verzögerungszeit (DT, engl. *delay time*), also das Zeitintervall zwischen der Plasmabildung und dem Anfang der Belichtung der Kamera, ist ein wichtiger experimenteller Parameter. Für diese Arbeit wurde als Spektrometer-Detektor-Einheit ein mechanisches Chopper-Rad mit einer CCD verwendet. Das rotierende Chopper-Rad sendet über eine Lichtschranke ein Trigger-Signal an den Laser. Dies bewirkt, dass die genaue Zeit zwischen dem Senden des Triggers und dem Öffnen des Eintrittslochs des Spektrometers nicht genau bekannt ist.

4 Ergebnisse

Durch die Rotationsfrequenz des Chopper-Rades, die Anzahl und Größe der Schlitze und die Position der Lichtschranke zum Eintrittsloch ist das Zeitintervall zwischen dem Signal der Lichtschranke und der Öffnung des Spaltes festgelegt, wie in Abb. 4.10 skizziert. Bei dem verwendeten Gerät betrug sie $366 \mu\text{s}$.

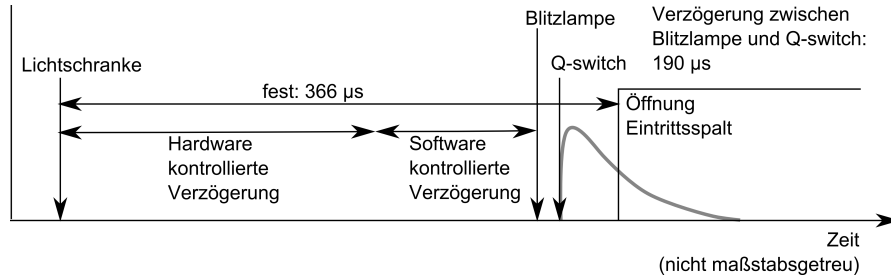


Abbildung 4.10: Schema der zeitlichen Vorgänge bei Nutzung einer CCD-Kamera mit mechanischem Chopper.

Die Zeit zwischen der Blitzlampe und dem Q-Switch ist durch interne Schaltungen vorgegeben und betrug hier $190 \mu\text{s}$, was dem Optimum des verwendeten Lasers entsprach. Das Zeitintervall zwischen dem Signal der Lichtschranke und dem Blitzlampensignal wird mit zwei unabhängigen Einstellungen bestimmt. Grobe Einstellungen von $40 \mu\text{s}$ werden direkt auf der Platine eingestellt, feinere Einstellungen dieses Intervalls können in der Software eingestellt werden. Verkleinert man die DT mit der Software, vergrößert sich das Zeitintervall zwischen Laserpuls und Öffnung des Spektrometers. Diese Gegebenheit macht eine Messung der absoluten DT notwendig.

Dafür wurde der Laser auf eine sehr geringe Pulsenergie von 2.5 mJ gestellt und mit einem Frequenzvervielfacher auf 532 nm vervielfacht. Das von einem weißen Stück Papier gestreute Laserlicht wurde mit einer optischen Faser aufgefangen und zum Spektrometer geleitet. Durch Änderung der Software-delay-Zeit konnte nun der Zeitpunkt gefunden werden, an der der Laserstrahl auf die Kamera fällt. Diese Einstellung entspricht $DT = 0$.

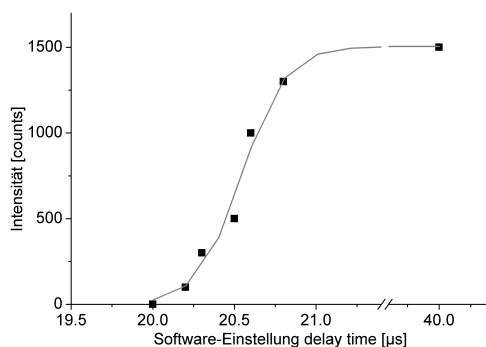


Abbildung 4.11: Signal des Lasers bei unterschiedlichen Software-Delay-Einstellungen

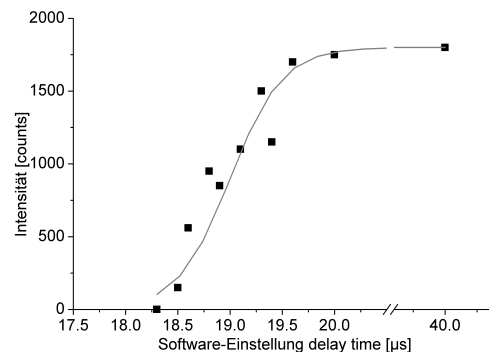


Abbildung 4.12: Software-Delay-Einstellungen des VIS-Armes des Spektrometers

Der relativ langsame Anstieg des Signals von 1 μs im Gegensatz zur zeitlichen Laserpulsbreite von 5 ns erklärt sich durch das Öffnungsverhalten des optomechanischen Choppers. Aus dem Wert des Anstiegs kann man die absolute Verzögerungszeit berechnen. Alle folgenden Angaben zu Verzögerungszeiten sind die berechneten absoluten Zeiten.

Das Chopperrad hatte insgesamt acht Öffnungen und drehte sich mit einer Frequenz von 25 000 Hz. Die Belichtungszeit ist durch die Länge der Öffnungen im Chopperrad und dessen Frequenz gegeben und betrug 233.3 μs . Dies bewirkt, dass das Licht der gesamten Lebensdauer des Plasmas auf die Kamera fällt und die Emissionen somit zeitlich integriert werden. Anders ausgedrückt ist die Breite des Beobachtungsfensters (engl. gate width) unendlich. Darüber hinaus kann auch in der Zeit zwischen den Laserpulsen Licht auf die Kamera fallen.

4.3 Statistische Untersuchungen am LIBS-Plasma

Eine LIBS-Messung ist oft ein Kompromiss zwischen einer kurzen Messzeit und einer hohen Empfindlichkeit und geringen Unsicherheit (d. h. eine hohe Anzahl an Laserpulsen). Die Anzahl der akkumulierten Laserpulse bestimmt einerseits die Messempfindlichkeit und Präzision, verlängert aber andererseits die benötigte Zeit und verringert damit die mögliche Zeitauflösung. Bevor andere wichtige Messparameter wie Interpulszeit und Verzögerungszeit optimiert wurden, wurde die Anzahl an Laserpulsen ermittelt, die bei einer möglichst kurzen Messzeit eine möglichst kleine relative Standardabweichung ergab.

4.3.1 Einfluss der Laserpulsanzahl

Bei Messungen an Realproben werden normalerweise mehrere Laserpulse auf die gleiche Stelle abgegeben, da so die Probe nicht bewegt werden muss und gleichzeitig die oberste Schicht, die vom dem Hauptteil der Probe abweichen kann, abgetragen wird.

Die Signalintensität hängt bis zu einem bestimmten Punkt linear von der Pulsanzahl ab. Bei fortgesetzter Ablation erzeugt der Laser einen immer tieferen Krater, womit sich die Probenoberfläche vom Fokus des Laserstrahls entfernt. Zudem kann, je nach Fokussierung und Kraterform, ein Teil der Laserenergie von den Wänden des Kraters absorbiert werden. Dies führt dazu, dass die Signalintensität pro Puls absinkt, womit die späteren Laserpulse die Empfindlichkeit nicht mehr verbessern, sondern nur noch die Unsicherheit der Messung erhöhen.

Im folgenden Abschnitt soll daher die optimale Anzahl an Laserpulsen ermittelt werden. Dafür wurden eine unterschiedliche Anzahl an Laserpulsen im Einzelpuls-Modus auf eine Glasoberfläche gegeben. Als Kriterium für das Optimum wurde die relative Standardabweichung der Signale verwendet.

Abb. 4.13 zeigt die Intensität zweier Linien in Abhängigkeit von der Anzahl der akkumulierten Laserpulse. Bei einer Pulsenergie von 100 mJ bleibt die Intensität bis ca. 20 Pulse auf einem niedrigen Niveau, erst danach steigt sie linear an. Die Standardab-

4 Ergebnisse

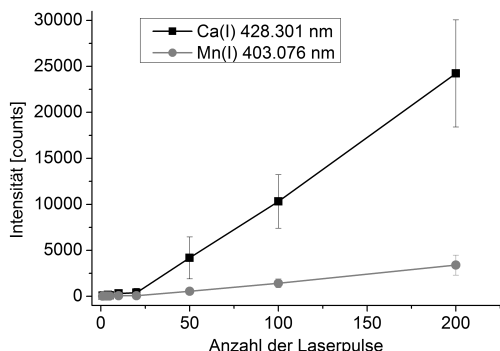


Abbildung 4.13: LIBS-Intensität der Messung von festem Glas mit 100 mJ Pulsenergie

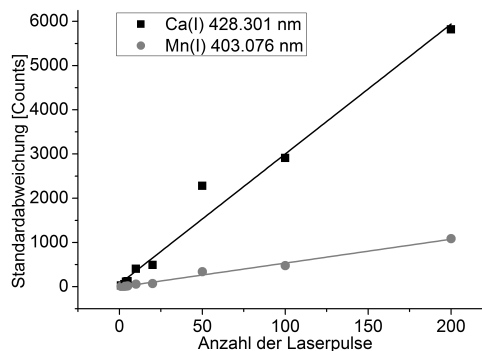


Abbildung 4.14: Standardabweichung der Messung von festem Glas mit 100 mJ Pulsenergie

weichung hingegen steigt von Anfang an linear an (Abb. 4.14). Die relative Standardabweichung, die in Abb. 4.15 gezeigt ist, ist zu Anfang bei etwa 30 % und steigt bis 20 Laserpulse auf über 120 % an.

Der Grund hierfür ist der stochastische Prozess der Plasmabildung, nicht jeder Laserpuls erzeugt ein Plasma. Nachdem ein Plasma auf der Oberfläche gebildet wurde, erhält diese Strukturen in Form von Beschädigungen und Farbzentren, die die Absorption von darauf folgenden Laserpulsen erleichtern.

Zum Teil wird das Plasma auch unterhalb der Oberfläche des Glases erzeugt, welches innerhalb von 10-20 Pulsen zur Oberfläche durchdringt. Nach etwa 20 Pulsen wird dann zuverlässig und an der Oberfläche ein Plasma gezündet. Daher sinkt die relative Standardabweichung bei über 20 akkumulierten Laserpulsen wieder ab auf etwa den Anfangswert.

Ein möglicher Grund für das Verschwinden des Plasmas nach dem ersten Laserpuls könnte die Störung der Glasoberfläche durch den ersten Puls sein, der den Laserstrahl streut, dessen Fokus etwas unterhalb der Oberfläche liegt. Ist durch weitere Bestrahlung ein Defekt im Glas entstanden, welcher eine bessere Laserabsorption ermöglicht, entstehen Plasmen zuverlässiger und die RSD sinkt ab.

Bei einer Bestrahlung mit der Pulsenergie von 200 mJ werden Plasmen deutlich zuverlässiger erzeugt. Dementsprechend niedriger ist die RSD, die am Anfang von ca. 20 % auf 15 % sinkt. Ab etwa 20 Laserpulsen treten kleinere Plasmen über der Oberfläche des Glases auf, die *pre-sparks* genannt werden. Sie schirmen den Laser ab und verringern die Energiedichte an der Probenoberfläche, so dass die relative Standardabweichung ab 20 aufsummierten Laserpulsen wieder ansteigt und erst ab 200 Pulsen auf Grund der hohen Anzahl an Messungen wieder sinkt.

Die *pre-sparks* können durch das Blasen von Luft über die Probenoberfläche stark verringert, aber nicht vollständig verhindert werden. Die RSD kann durch einen solchen Luftstrom verbessert werden. Die Ergebnisse eines entsprechenden Experiments sind für 50 Laserpulse in Abb. 4.16 als Kreuze aufgezeigt.

4 Ergebnisse

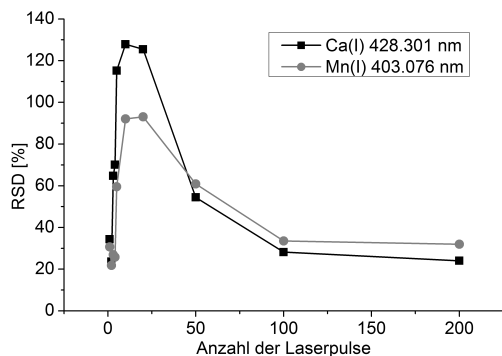


Abbildung 4.15: Relative Standardabweichung von festem Glas mit 100 mJ Pulsenergie

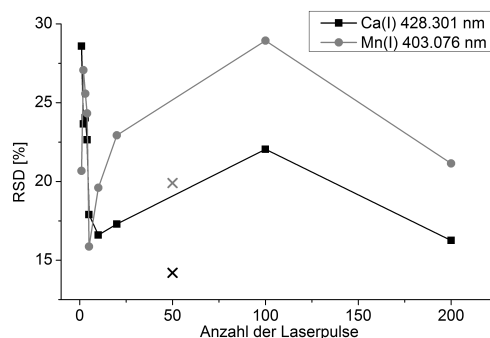


Abbildung 4.16: Relative Standardabweichung von festem Glas mit 200 mJ Pulsenergie

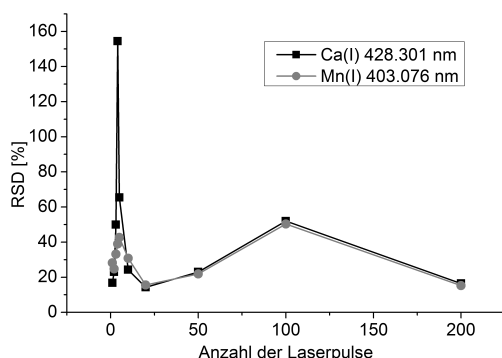


Abbildung 4.17: RSD von flüssiges Glas mit 100 mJ Pulsenergie

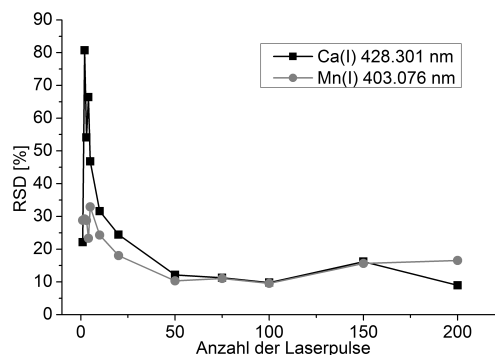


Abbildung 4.18: RSD von flüssigem Glas mit 200 mJ Pulsenergie

Die Messungen wurden mit flüssigem Glas wiederholt, die Temperatur der Probe betrug 1200 °C (Abb. 4.17 und 4.18). Durch die höhere Plasmabildungsschwelle ist auch die relative Standardabweichung höher als beim Feststoff. Sie kann auch hier verbessert werden durch die Erhöhung der Pulsenergie auf 200 mJ. Eine leichte Erhöhung der RSD durch pre-sparks trat ab etwa 20 Pulsen auf. Sie können ebenfalls durch einen Luftstrom verringert werden, welches aber die Probe zusätzlich abkühlt.

Als optimale Messparameter für festes sowie flüssiges Glas wurden 100 Laserpulse bei einer möglichst hohen Pulsenergie ausgewählt. Dies ermöglicht eine hohe Empfindlichkeit bei einer Messzeit von ca. 20 s bei einer Wiederholrate des Lasers von 10 Hz. Diese Werte wurden, soweit nicht anders bezeichnet, für alle folgenden Messungen verwendet.

4.3.2 Puls-zu-Puls-Fluktuationen

Wie bereits beschrieben, hat Glas, insbesondere flüssiges, eine hohe Plasmabildungsschwelle. Auf Metallen hingegen bildet sich sehr leicht ein Plasma. Im folgenden wird

4 Ergebnisse

untersucht, wie hoch die Puls-zu-Puls-Fluktuationen von LIBS-Messungen sind und wie hoch die Anzahl der Laserpulse ist, die kein Plasma bilden.

Hierzu wurde eine Glasprobe und zum Vergleich eine metallische Probe, Aluminium, verwendet und insgesamt 100 Laserpulse auf die gleiche Stelle abgegeben. Es wurde jeder einzelne Puls einzeln ausgelesen.

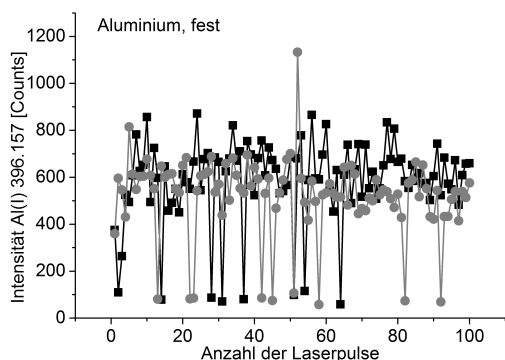


Abbildung 4.19: Zwei Messungen der Intensität der Linie Al(I) 396.157 nm pro Einzelpuls bei festem Aluminium.

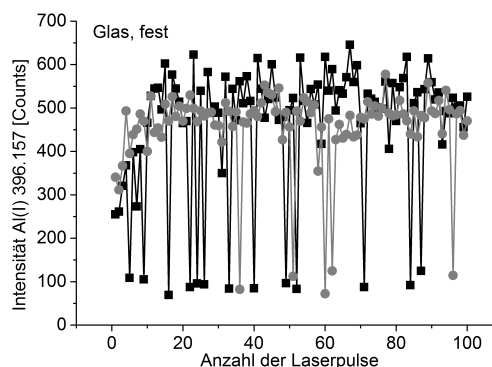


Abbildung 4.20: Zwei Messungen der Intensität der Linie Al(I) 396.157 nm pro Einzelpuls an festem Glas.

Abb. 4.19 und 4.20 zeigen beispielhaft die Intensität von zwei Messreihen der Linie Al(I) 396.157 nm je Einzelpuls. Dies ist eine stark selbstabsorbierte Linie, die in beiden Proben auftritt und als Maß für die Gesamtintensität der Spektren gelten kann. Bei Aluminium war die Intensität der Linie mit durchschnittlich 546 counts etwas höher als bei Glas (413 counts), aber die relative Standardabweichung etwas höher (Aluminium: 30.4 %, Glas: 25.4 %). Das Rauschen lag bei 162 counts (Aluminium) und 27 counts (Glas). Die Ursache für die höhere RSD war vermutlich die höhere ablatierte Masse bei Aluminium, was zu einem tieferen Krater geführt hat. Der Krater führte wiederum zu einer Entfernung der Probe aus dem Laserfokus und einer Teilabschirmung des Laserlichtes, dafür spricht auch die im Verlauf der Messungen langsam absinkende Intensität.

Die Intensität bei der Glasprobe steigt am Anfang auf ungefähr das Doppelte an und bleibt dann konstant. Der anfängliche Anstieg kann erklärt werden durch die Bildung eines Defekts im Glas durch die ersten Pulse, der weiteren Pulsen eine bessere Absorption in das Material ermöglicht.

In unregelmäßigen Abständen kann man kurze Einbrüche der Intensität auf weniger als 100 counts beobachten. Diese entstehen durch das Zusammenspiel der Kamera mit dem Chopper-Lichtschranken-System. Bei der Messung einzelner Plasmen wird die Öffnungszeit der Kamera auf 100 μ s gestellt, was einem Laserpuls bei 10 Hz entspricht. Wie alle optomechanischen Komponenten besitzt ein Chopper aber eine zeitliche Unsicherheit (engl. *jitter*), die bewirkt, dass das Öffnungsfenster genau zwischen zwei Pulsen öffnet und daher kein Plasmalicht detektiert wird. Der hier verwendete Chopper hatte produktionsbedingt einen Jitter von ca. 1 μ s, d.h. die Öffnung der Blende zwischen Beobachtungsoptik und Kamera kann nur auf ± 1 μ s genau gesetzt werden.

4 Ergebnisse

Diese Einbrüche machen etwa 5 % aller Messungen aus, sind aber nur ein Problem, wenn jeder Laserpuls einzeln gemessen werden soll. Werden mehrere Pulse akkumuliert, bleibt die Kamera für 100 μs mal der gewünschten Anzahl an Pulsen offen, daher wird das Licht aller entstandenen Plasmen akkumuliert.

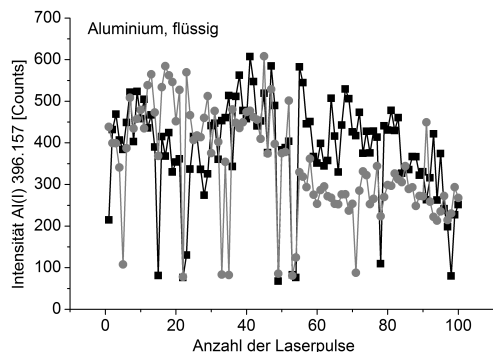


Abbildung 4.21: Intensität der Linie Al(I) 396.157 nm pro Einzelpuls bei flüssigem Aluminium.

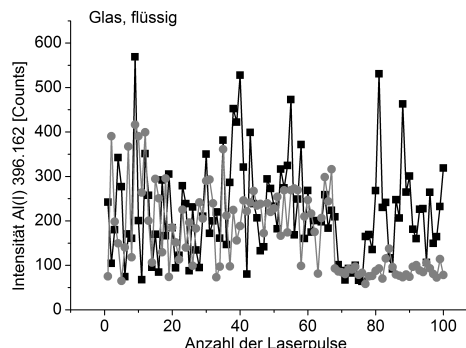


Abbildung 4.22: Intensität der Linie Al(I) 396.157 nm pro Einzelpuls der Glas-schmelze.

Werden beide Materialien im geschmolzenen Zustand verglichen, so befindet sich die Intensität bei Aluminium bei durchschnittlich 310 counts beziehungsweise 170 counts bei Glas. Die relative Standardabweichung der Intensität erhöht sich bei Glas von 25.4 % auf 53.5 %. Bei Aluminium bleibt sie mit 29.8 % gleich.

Im Falle des flüssigen Glases kann es vorkommen, dass für einige Laserpulse kein Plasma entsteht. Dies äußert sich in einer sehr geringen Intensität des gesamten Spektrums und auch der dominierenden Linien der Matrixelemente. Somit wird keine verwertbare Information erzeugt, was in einer Messreihe zu einem schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis und Empfindlichkeit führt. Bei der Auswertung einer Analytlinie beziehungsweise der Normierung dieser Linie auf eine gesättigte Linie der Matrix kann hier eine Vorauswahl getroffen werden, um sowohl die Empfindlichkeit als auch die Präzision einer Messung zu verbessern.

Werden bei der Normierung nur die Spektren ausgewertet, bei denen die Normierungs-Linie einen bestimmten Grenzwert überschreitet, so kann man die Spektren mit zu geringer Gesamtintensität aussortieren. Ebenfalls vermieden werden Ausreißer nach oben, die bei der Normierung durch kleine Intensitäten der Matrixlinie entstehen.

Als Beispiel im vorliegenden Fall kann die Linie Mn(I) 403.076 nm dienen, die in der Aluminiumprobe als Verunreinigung im ppm-Bereich und im Glas zu 0.056 % vorliegt. Wird sie auf die Aluminium-Linie bei 396.157 nm normiert, so liegt die relative Standardabweichung gemessen an festem Aluminium bei 38.5 %. Werden die Spektren entfernt, in denen die Intensität der Aluminiumlinie unter 100 counts ist, so wird eine relative Standardabweichung von 16.2 % erhalten. Besonders günstig ist dieses Vorgehen bei Glas, da hier die Plasmabildungsschwelle sehr hoch ist und ein Teil der Laserpulse kein Plasma zündeten. Bei festem Glas verbessert sich die RSD von 50.8 % auf 28.7 % und bei flüssigem Glas von 48.9 % auf 36.9 %.

4 Ergebnisse

Dieser Effekt ist besonders bei Messungen der individuellen Laserpulse auffällig, da hier Pulse, die (zufällig oder systematisch) kein Plasma bilden, aussortiert werden können. Bei Messungen von Proben mit hoher Plasmabildungsschwelle bei denen ganze Messungen, das heißt die Summe von 100 Laserpulsen, kein Signal zeigen, wie es bei flüssigem Glas der Fall sein kann, ist diese Einführung eines Schwellwertes für die Intensität, ab dem eine Messung als relevant erachtet und in der Auswertung berücksichtigt wird, erforderlich.

4.4 Doppelpuls-LIBS an flüssigem Glas

Die Möglichkeit, Glas im flüssigen Zustand messen zu können, kann für viele Anwendungen Vorteile haben. Glas ist ein Material, welches für unzählige Anwendungen gebraucht wird und in großem Maßstab hergestellt wird. Eine Prozessanalytik während der Herstellung könnte die Herstellung von Glas effektiver und kostengünstiger machen. Des Weiteren bieten sich Anwendungen im Bereich der Entsorgung von radioaktiven Abfällen, die für die sichere Lagerung in eine Glasmatrix eingeschlossen werden können [184].

In der Prozessanalytik und anderen Anwendungen ist eine empfindliche und zuverlässige Messung wichtig. Die Empfindlichkeit von LIBS kann durch die Verwendung von zwei Laserpulsen im Doppelpulsmodus verbessert werden. Im folgenden Abschnitt soll erstmals der Einsatz von Doppelpuls-LIBS an flüssigem Glas im Vergleich zu festem Glas erprobt werden. Nach der Optimierung des Systems soll anhand einer Kalibrierung und der Nachweisgrenzen die Empfindlichkeit der Methode geprüft und mit einer Kreuzvalidierung die Präzision untersucht werden.

4.4.1 Optimierung der Messparameter

Um die bestmöglichen Ergebnisse mit einem LIBS-Aufbau zu erzielen, müssen zuerst einige experimentelle Parameter optimiert werden. Diese sind die bei einem Doppelpulsexperiment das Zeitintervall zwischen den beiden Laserpulsen, genannt Interpulszeit (IPD, engl. *inter pulse delay*) und die Verzögerungszeit. Dies ist die Zeit zwischen dem Puls des Lasers und gleichzeitig dem Beginn des Plasmas und dem Öffnen der Kamera. Die Interpulszeit kann durch das Ansteuern der Laser eingestellt werden. Die Verzögerungszeit wird bei schaltbaren Detektoren wie ICCDs durch Ansteuern mit einem Verzögerungsgenerator geregelt. Im Falle einer nicht-verstärkten Kamera und eines mechanischen Chopperrades wird die Verzögerungszeit durch eine Lichtschranke am Chopperrad und den zeitlichen Abstand des Laserpulses zur Öffnung des Choppers gesteuert wie in Teil 4.2.2 beschrieben. Die Interpulszeit hat Einfluss auf die zeitliche Evolution und Lebensdauer des Plasmas. Das heißt, die Verzögerungszeit kann für unterschiedliche Interpulszeiten unterschiedliche Optima haben. Daher muss erst die Interpulszeit optimiert werden und anschließend die Verzögerungszeit.

Interpulszeit

Einer der wichtigsten experimentellen Parameter eines Doppelpuls-LIBS-Experiments ist die Interpulszeit. Sie wird so gewählt, dass die höchste Signalverstärkung verglichen mit der Einzelpulsmessung (d.h. $IPD = 0 \mu s$) mit der gleichen Gesamtenergie erhalten wird. Die Verzögerungszeit des Detektors wurde konstant bei $1 \mu s$ belassen und die IPD variiert.

In Abb. 4.23 und 4.24 sind exemplarisch die Verstärkungen durch Doppelpuls einer Linie eines Elementes der Matrix (Ca(I) 428.899 nm) und eine empfindliche analyti-

4 Ergebnisse

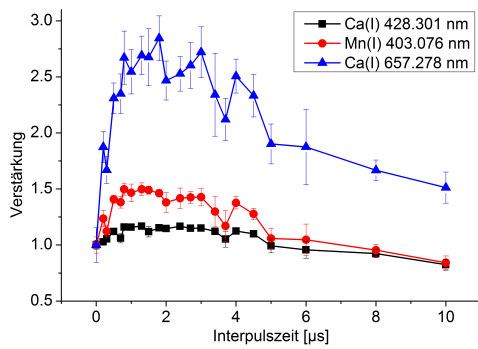


Abbildung 4.23: Signalverstärkung in Abhängigkeit zur IPD von festem Glas.

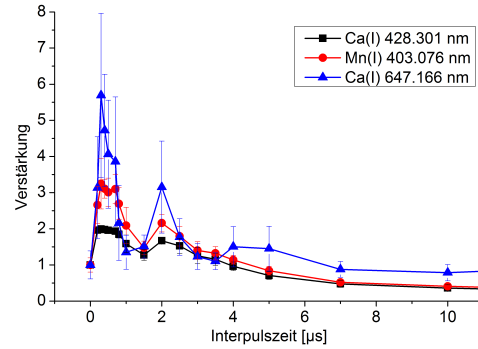


Abbildung 4.24: Signalverstärkung in Abhängigkeit zur IPD von flüssigem Glas.

sche Linie eines als Dotierung zugesetzten Elementes (Mn(I) 403.076 nm) dargestellt. Im zeitlichen Verlauf verhalten sich aber alle Linien nahezu gleich.

Bei festem Glas liegt das Maximum der Intensität bei 0.8 μs . Es wurde eine maximale Verstärkung von 2.8 bei der Linie Ca(I) 657.278 nm gemessen. Die durchschnittliche Verstärkung lag bei 1.5. Bei flüssigem Glas ergab ein IPD von 0.4 μs die höchste Verstärkung, im Schnitt lag sie bei 2.6. Die höchste Verstärkung wurde für die Linie Ca(I) 647.166 nm mit 5.1 gemessen. In Abb. 4.25 ist zum Vergleich die Verstärkung von Mn(I) 403.076 nm bei festem und flüssigem Glas aufgetragen. Die durchgezogenen Linien wurden zur Verdeutlichung des Verlaufs hinzugefügt.

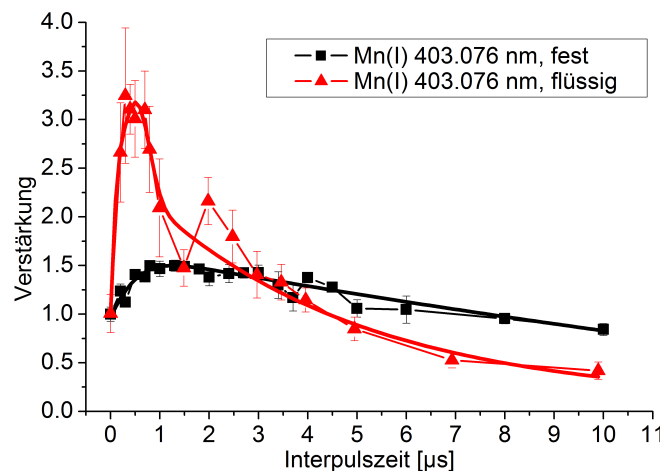


Abbildung 4.25: Vergleich der Verstärkungen durch Doppelpuls von festem und flüssigem Glas

Die beobachteten Verstärkungsfaktoren passen gut in den in der Literatur beobachteten Bereich [26, 42, 64, 152, 162]. Es wurde aber auch von Verstärkungen von über 100 berichtet. Hierbei wurden aber Linien von Ionen oder Übergänge mit hohen Anregungsenergien betrachtet [5, 38, 161]. Um geringe Elementgehalte messen zu können,

muss man jedoch intensive Linien verwenden, welche keine so hohen Verstärkungen aufweisen, die aber eine hohe Empfindlichkeit für die Detektion von Spuren bieten.

Diese Arbeit konzentriert sich daher auf Linien, die üblicherweise für die Quantifizierung von geringen Konzentrationen verwendet werden, das heißt intensive Linien, die oft Resonanzlinien sind. Sie zeigen keine hohen Verstärkungen, bieten aber die beste Messempfindlichkeit.

Verzögerungszeit

Nach der Interpulszeit wurde die Verzögerungszeit optimiert, die zwischen dem zweiten Laserpuls und dem Start der Signalerfassung der Kamera liegt. Hierfür wurde der zeitliche Versatz des Choppers zum Triggersignal der Laser verfahren. Eine zu kurze DT resultiert in einem hohen Untergrund, da die Kamera das Kontinuum des frühen Plasmas aufnimmt. Wird die DT zu hoch gewählt, ist die Intensität der Atomlinien und damit die Empfindlichkeit verringert.

Die Optimierung der DT wurde für festes und flüssiges Glas vorgenommen. Es wurde die jeweils optimale Interpulszeit von $0.8 \mu\text{s}$ für festes und $0.4 \mu\text{s}$ für flüssiges Glas gewählt und konstant gelassen. Die Pulsenergie der beiden Laser betrug 100 mJ .

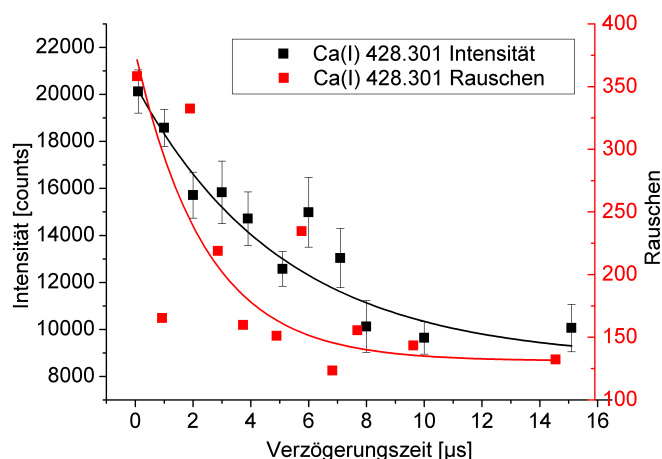


Abbildung 4.26: Linienintensität einer Ca-Linie und Rauschen neben der Linie von festem Glas

In Abb. 4.26 ist die Intensität der Linie Ca(I) 428.301 nm sowie das Rauschen neben der Linie aufgetragen. Als „Rauschen“ wird hier die Intensität in einem spektralen Bereich verstanden, an dem keine Atomemission stattfindet (siehe Abschnitt 3.5). Diese Intensität ist somit ein Maß für den spektralen Untergrund, wie er beispielsweise durch frühe Kontinuumsstrahlung verursacht wird. In beiden Fällen fällt die Intensität exponentiell ab. Das Rauschen fällt jedoch schneller ab als die Intensität der Linie, so dass durch die Wahl einer guten DT das Signal zu Rausch-Verhältnis (SNR, engl. *signal to noise ratio*) maximiert werden kann.

In Abb. 4.27 und 4.28 ist das Signal zu Rausch-Verhältnis von je drei Linien gemessen an festem und flüssigem Glas zu sehen. Alle beobachteten Kurven zeigen eine star-

4 Ergebnisse

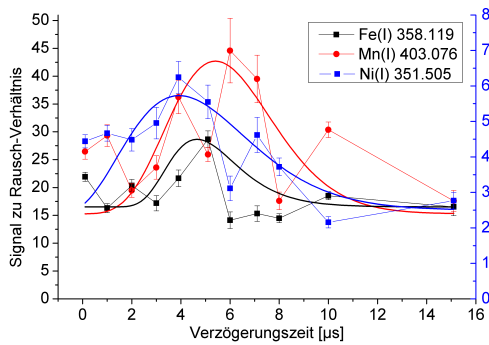


Abbildung 4.27: SNR von festem Glas in Abhängigkeit von der DT

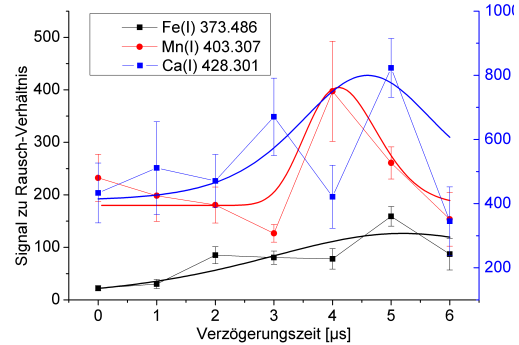


Abbildung 4.28: SNR von flüssigem Glas in Abhängigkeit von der DT

ke Streuung und oft keinen eindeutigen Verlauf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sowohl das Signal als auch der Untergrund eine hohe Messunsicherheit aufweisen.

Um aus diesen Daten den Bereich der optimalen DT zu erhalten, wurden die einzelnen Punkte mit Gauss-Funktionen angepasst. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass der optimale Wert für die DT zum Teil stark von den Energieniveaus der beobachteten Linie abhängt. Die Maxima der Verteilungen für alle hier gezeigten Linien liegen jedoch zwischen $DT = 4 \mu s$ und $DT = 6 \mu s$.

Für die folgenden Messungen wurde als guter Kompromiss für alle Linien eine Verzögerungszeit von $6 \mu s$ verwendet, soweit nicht anders spezifiziert.

Die ermittelte optimale Verzögerungszeit ist im Vergleich mit anderen in der Literatur verwendeten Werten recht hoch [115, 99]. Dies kann durch die höhere Lebenszeit des Doppelpulsplasmas gegenüber Einzelpuls erklärt werden.

4.4.2 Kalibrierungen und Nachweisgrenzen

Um die analytische Leistungsfähigkeit des gesamten LIBS-Systems zu untersuchen, wurden sieben Glasstandards gemessen, die mit Oxiden der Elemente Eisen, Nickel, Mangan und Zink dotiert waren. Die Herstellung der Standards wurden im experimentellen Teil beschrieben (siehe Teil 3.4).

Die Standards wurden im festen und flüssigen Zustand gemessen, das heißt bei Raumtemperatur und bei $1200^\circ C$. Die Pulsenergie beider Laser war $200 mJ$, $IPD = 0.8 \mu s$ und $DT = 2 \mu s$ für die Messung des Feststoffs, für die Glasschmelze $IPD = 0.4 \mu s$, $DT = 6 \mu s$. Bei der Messung des festen Glases wurde hier eine DT von $2 \mu s$ gewählt, weil so eine höhere Signalintensität erreicht wurde.

Abb. 4.29 zeigt Kalibriergeraden verschiedener Linien für die Elemente Mangan, Eisen, Nickel und Zink. Die aufgetragenen Intensitäten entsprechen den maximalen Signalintensitäten.

Es wurden für jedes Element verschiedene Linien mit unterschiedlicher Empfindlichkeit ausgewählt. Linien mit hoher Intensität ermöglichen empfindliche Messungen und niedrige Nachweisgrenzen. Weniger empfindliche Linien erlauben es, eine Kali-

4 Ergebnisse

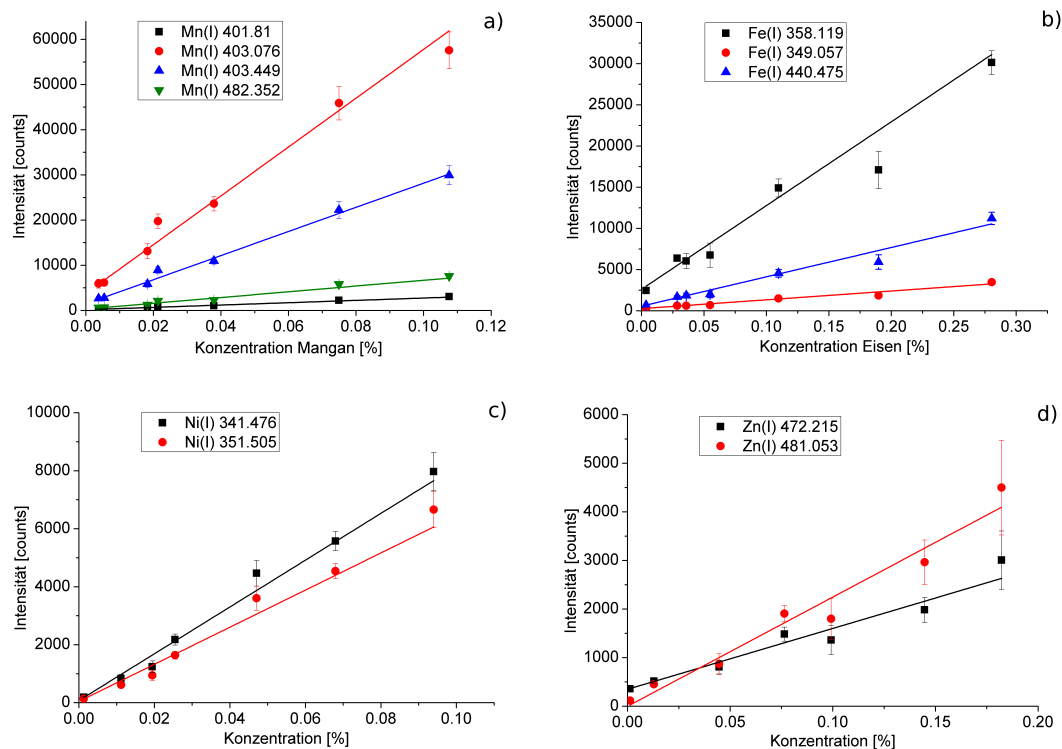


Abbildung 4.29: Kalibriergeraden gemessen an festem Glas von Mangan (a), Eisen (b), Nickel (c) und Zink (d).

brierung über einen größeren linearen dynamischen Bereich zu erstellen, da sie erst bei höheren Konzentrationen Selbstabsorption zeigen. Für alle vier Analyten im betrachteten Konzentrationsbereich konnten lineare Funktionen erhalten werden mit korrigierten Bestimmtheitsmaßen von über 0,95 (bis auf Mn(I) 482,352 nm).

Bei den Messungen der Proben im flüssigen Zustand wurden ebenfalls lineare Funktionen erhalten, wie in Abb. 4.30 zu sehen ist. Die bei allen Kurven rot markierten Punkte sind Ausreißer und wurden nicht für die Berechnung der Kalibriergeraden verwendet. Für Resonanzlinien wie Fe(I) 358,119 nm wird bei hohen Konzentrationen ab ca. 0,2 % eine Sättigung beobachtet, die sich in einer Abnahme der Steigung ausdrückt.

Die bei geringeren Konzentrationen auftretende Selbstabsorption bei flüssigem Glas kann einerseits erklärt werden durch die höhere Plasmabildungsschwelle, welche bewirkt, dass dem Plasma weniger Energie zur Verfügung steht. Plasmen mit geringerer Energie neigen eher zu Selbstabsorption [113].

Die Luft über der Probe hat bei höherer Temperatur eine höhere Wärmeleitfähigkeit, kann also den Rand des Plasmas schneller abkühlen, als bei Raumtemperatur, was zu mehr Selbstabsorption führt. Ein weiterer Einflussfaktor ist vermutlich der im Ofen enger begrenzte Gasraum über der Probe. Dort können sich Atome von vorherigen Ablationen befinden, welche die Emission des Plasmas absorbieren können. Zwar wurde Luft mit einem Lüfter in den Ofenraum geblasen, doch konnte die Luft über der Probe

4 Ergebnisse

nicht sehr schnell ausgetauscht werden, da sonst die Probe zu stark abgekühlt würde. Die höhere Temperatur der Probe von 1200 °C gegenüber 20 °C spielt hingegen für das Plasma kaum eine Rolle, da dieses am Anfang eine Temperatur von 20 000 K haben kann [113].

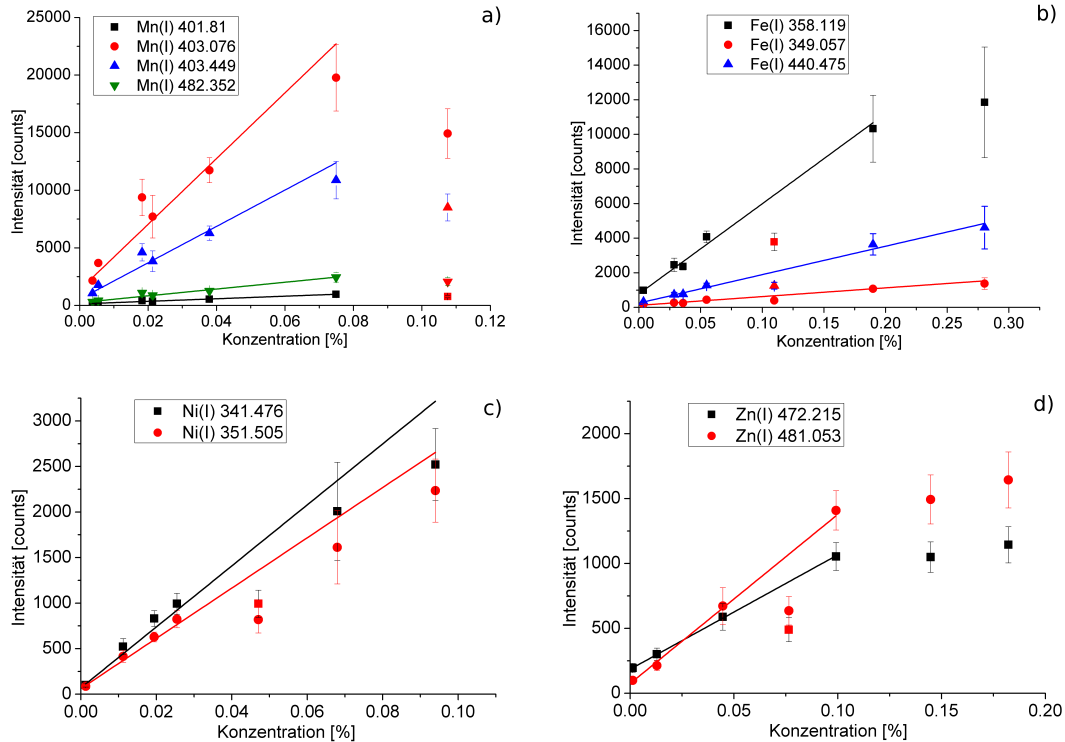


Abbildung 4.30: Kalibriergeraden des flüssigen Glases von Mangan (a), Eisen (b), Nickel (c) und Zink (d).

Aus den Kalibriergeraden können nun die Nachweisgrenzen (NWG) der Elemente berechnet werden.

In Tabelle 4.2 sind die erreichten NWG für festes und flüssiges Glas gezeigt. Für alle untersuchten Elemente wurden Nachweisgrenzen im ppm-Bereich erreicht. Sie liegen jedoch etwas höher als die NWG, die in der Literatur für festes Glas berichtet wurden [52, 114]. Diese wurden mit Lasern gemessen, deren Wellenlänge im UV-Bereich lag und daher von Glas besser absorbiert werden als die der hier verwendeten Laser (1064 nm). Recycling-Materialien sind jedoch normalerweise nicht transparent, für sie kann eine bessere Empfindlichkeit erwartet werden.

Weiterhin ist zu erkennen, dass die Nachweisgrenzen von flüssigem Glas etwas höher sind als von festem Glas. Es wurde beobachtet, dass die Plasmen des flüssigen Glases kleiner waren und mit größerer Unregelmäßigkeit gebildet wurden, das heißt, manche Laserpulse haben zu keiner Plasmabildung geführt (siehe auch Teil 4.3). Dies kann durch die höhere Plasmabildungsschwelle von Flüssigkeiten gegenüber dem Feststoff

4 Ergebnisse

Tabelle 4.2: Nachweisgrenzen von festem und flüssigem Glas, gemessen mit den Linienhöhen

Elementlinie [nm]	Nachweis- grenze Fest- stoff [ppm]	Obergrenze li- nearer Bereich [ppm]	Nachweis- grenze Flüs- sigkeit [ppm]	Obergrenze li- nearer Bereich [ppm]
Fe(I) 358.119	29	2804	41	1898
Fe(I) 349.057	246	2804	328	2804
Fe(I) 440.475	103	2804	107	2804
Mn(I) 401.81	108	1076	147	749
Mn(I) 403.076	7	1076	7	749
Mn(I) 403.449	16	1076	16	749
Mn(I) 482.352	52	1076	91	749
Ni(I) 341.476	23	940	48	940
Ni(I) 351.505	30	940	68	940
Zn(I) 472.215	187	1822	176	992
Zn(I) 481.053	130	1822	176	992

erklärt werden. Daraus resultiert auch die geringere Messempfindlichkeit bei den Flüssigkeiten.

Der Metallgehalt in Recycling-Materialien beträgt typischerweise mehrere Prozent, da eine Rückgewinnung sonst nicht lohnenswert wäre. Nach erfolgter Aufbereitung liegen die Metallgehalte zwischen 0.1 - 0.01 % [2, 83, 182].

Die in Tabelle 4.2 gezeigten Nachweisgrenzen zeigen, dass die Sensitivität des LIBS-Systems ausreicht, um die relevanten Elemente in flüssigen Schlacken messen zu können. Auch kleinere Änderungen der Elementkonzentration können registriert werden und ermöglicht das Nachverfolgen von Reaktionen in der Schmelze.

Normierung

Um die Qualität, das heißt die Linearität der Kalibrierkurven zu verbessern, kann das Verhältnis der Intensität des Elementsignals zur Intensität einer Linie eines Matrixelementes verwendet werden. Wenn sich die Zusammensetzung der Matrix nicht oder nur sehr wenig ändert, dann kann das Linienverhältnis nach der Konzentration des Analyten aufgetragen werden, anstatt nach dem Verhältnis der Konzentrationen Analyt/Matrixelement (siehe Teil 4.1).

Die Hauptkomponenten der untersuchten Gläser waren Calcium, Kalium, Silicium und Sauerstoff. Sauerstoff kommt in der Luft vor und eignet sich daher nicht gut als Referenz-Element. Kalium hat nur wenige Linien, die oft stark selbst-absorbiert sind. Unter vielen getesteten Linien von Calcium und Silicium bewirkten die Linien Ca(I) 429.899 nm die besten Bestimmtheitsmaße bei den Kalibriergeraden der Analyten. Der Calciumgehalt der Proben lag für alle Proben zwischen 12.62 % und 12.85 % und wurde näherungsweise als konstant betrachtet. Daher konnte auf der Abszissen-

4 Ergebnisse

achse die Konzentration des Analyten aufgetragen werden, statt des Verhältnisses Analyt zu Calcium.

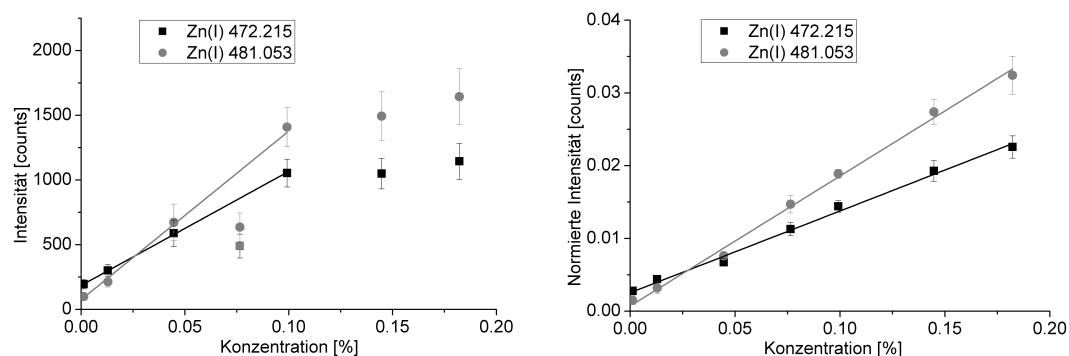


Abbildung 4.31: Vergleich zwischen der Intensität (links) und der normierten Intensität (rechts) einer Messung an flüssigem Glas, gezeigt sind beispielhaft zwei Linien von Zink.

Die Normierung ergab eine durchschnittliche Verbesserung der Linearität der Kalibriergeraden von 0.97 auf 0.99 für festes Glas und von 0.94 auf 0.98 für die Flüssigkeit, wie in Abb. 4.31 gezeigt ist.

Tabelle 4.3: Nachweisgrenzen von festem und flüssigem Glas, gemessen mit den Linienhöhen, normiert auf Ca(I) 429.899 nm

Elementlinie [nm]	Nachweisgrenze Feststoff [ppm]	Obergrenze linearer Bereich [ppm]	Nachweisgrenze Flüssigkeit [ppm]	Obergrenze linearer Bereich [ppm]
Fe(I) 358.119	26	1097	46	1097
Fe(I) 349.057	267	2804	571	2804
Fe(I) 440.475	117	2804	133	2804
Mn(I) 401.81	114	1076	191	1076
Mn(I) 403.076	6	379	8	379
Mn(I) 403.449	15	379	15	379
Mn(I) 482.352	52	1076	110	1076
Ni(I) 341.476	24	940	76	940
Ni(I) 351.505	32	940	117	940
Zn(I) 472.215	171	1448	328	1822
Zn(I) 481.053	119	1448	231	1822

Tabelle 4.3 zeigt die Nachweisgrenzen, die aus den normierten Kalibriergeraden erhalten wurden. Sie sind etwas höher, aber vergleichbar mit den Nachweisgrenzen der Intensität, die aus den nicht normierten Intensitäten erhalten wurden (siehe Tab. 4.2). Zudem kann hier ein größerer linearer dynamischer Bereich genutzt werden. Auch in diesem Fall erfüllen die NWG die Bedingungen für die gestellte Aufgabe der Quantifizierung von Recycling-Schlacken.

Verdünnungsreihe mit vanadiumhaltiger Schlacke

Um die analytische Leistungsfähigkeit von LIBS auch für Schlackeproben zu untersuchen und um dafür eine besser an die Matrix angepasste Kalibrierung zu erreichen, wurde eine Verdünnungsreihe mit einer Schlacke hergestellt, die das Element Vanadium enthielt. Vanadium wird zum größten Teil als Legierungsbestandteil in der Stahlherstellung genutzt und kann daher auch in Schlacken der Stahlindustrie vorkommen [144].

Die Schlacke selbst hatte einen Schmelzpunkt, der oberhalb des Betriebsbereichs des verwendeten Ofens lag und konnte somit nicht aufgeschmolzen werden (ca. 1600°C).

Daher wurde das zuvor verwendete Glas in festem, pulverförmigen Zustand mit unterschiedlichen Mengen der festen gemahlene Schlacke versetzt, die Pulver im Korundtiegel gründlich verrührt und aufgeschmolzen, wie im Abschnitt Probenherstellung beschrieben (3.4). Gemessen wurden die Proben im festen Zustand. Folgende Einstellungen wurden verwendet: IPD = 0.9 μ , DT = 4 μ s, Laserenergie je 200 mJ pro Puls, pro Messung wurden 100 Laserpulse auf der Kamera akkumuliert. Jede Probe wurde 10 Mal gemessen. Der Abstand zwischen der Probe und der Linse betrug 97 cm.

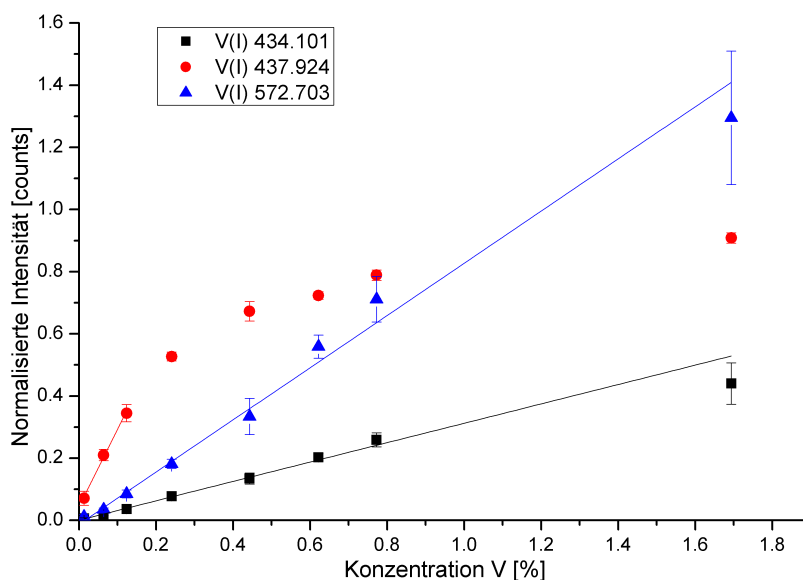


Abbildung 4.32: Kalibriergeraden verschiedener Vanadiumlinien an festen Proben im Vergleich

Abb. 4.32 zeigt die auf Ca(I) 429.899 nm normierte Intensität von drei Vanadiumlinien unterschiedlicher Empfindlichkeit. Vanadium besitzt im sichtbaren Bereich und nahen UV viele unterschiedlich starke Linien, die eine Quantifizierung des Elementes in einem breiten Konzentrationsbereich erlauben.

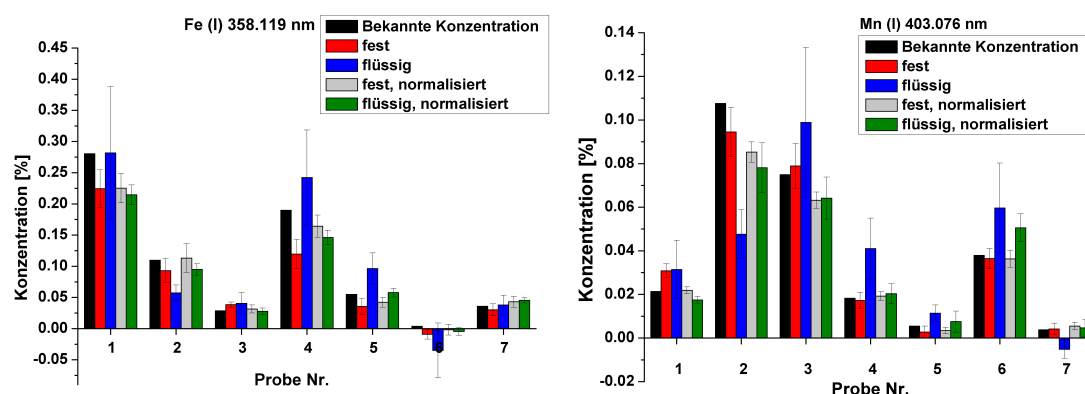
In Tabelle 4.4 sind die Nachweisgrenzen einiger ausgewählter Linien gezeigt. Mit einem Abstand zwischen Linse und Probe von 1 m wurden NWG bis zu 27 ppm erreicht (V(I) 437.924 nm), was die sehr gute Empfindlichkeit von LIBS auch für Vanadium belegt.

Tabelle 4.4: Korrigierte Bestimmtheitsmaße, Nachweisgrenzen und lineare Bereiche von einigen Vanadiumlinien

Elementlinie [nm]	Korr.R ²	NWG [ppm]	Obergrenze linearer Bereich [w%]
V(I) 434.101	0.991	612	1.6937
V(I) 437.924	0.991	27	0.1237
V(I) 572.703	0.976	199	1.6937
V(I) 413.202	0.993	76	0.4427
V(I) 413.449	0.998	128	0.6216

4.4.3 Kreuzvalidierung

Um den Einfluss der Normierung auf die Quantifizierung zu überprüfen, wurde eine *Leave-One-Out*-Kreuzvalidierung durchgeführt. Hierbei wird aus der vorhandenen Anzahl von Messungen eine Messung herausgenommen und mit einer Kalibrierung, berechnet aus den verbliebenen Standards, quantifiziert. So wird nacheinander mit allen Messungen der Reihe verfahren. Aus den Einzelunsicherheiten kann dann die Unsicherheit der gesamten Kalibrierung ermittelt werden.

**Abbildung 4.33:** Leave-One-Out-Kreuzvalidierung für die Kalibrierungen von Eisen und Mangan

Eine Kreuzvalidierung wurde berechnet für die Standards als Feststoff und Flüssigkeit und jeweils mit den Linienintensitäten und den normierten Intensitäten (normiert auf Ca(I) 429.899 nm). In den Abbildungen 4.33 und 4.34 sind die errechneten Konzentrationen den bekannten Konzentrationen der Elemente gegenübergestellt.

Es ist erkennbar, dass die aus der Kalibrierfunktion und der Linienintensität ermittelten Werte sowohl bei festem Glas, aber stärker noch bei flüssigem Glas, deutlich vom bekannten Wert abweichen.

Durch die Normierung auf die Calcium-Linie verbesserte sich die Ungenauigkeit der Quantifizierung von 20 % auf 16 % bei festen Proben und von 26 % auf 17 % bei flüssi-

4 Ergebnisse

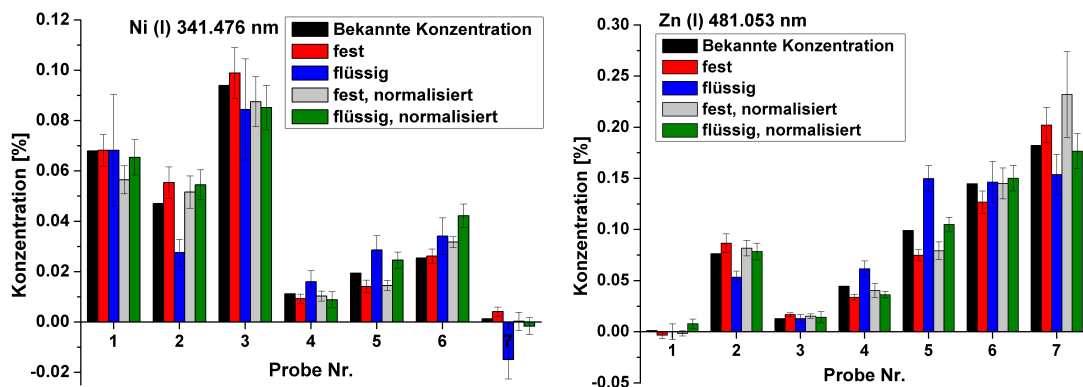


Abbildung 4.34: Kreuzvalidierung für die Kalibrierungen von Nickel und Zink

gem Glas. Die Messungenauigkeit wird ebenfalls durch die Normierung verbessert, sie sinkt von durchschnittlich 19 % auf 15 % bei festem und von 40 % auf 17 % bei flüssigem Glas.

Die Normierung der LIBS-Signale auf ein Signal der Matrix verbessert also sowohl die Genauigkeit als auch die Unsicherheit der Quantifizierung, welche zwar nicht an die exzellenten Werte von anderen Elementanalysen, wie ICP-MS heranreichen, aber für die angestrebte Anwendung, das Recycling von industriellen Abfallstoffen, gut ausreicht. Normierung mit einer optisch gesättigten Linie ist also für die Quantifizierung mit LIBS nützlich.

4.5 Kalibrierung einer Flüssigkeit mit festen Standards

Eine Kalibrierung mit flüssigen Glasstandards kann unter Laborbedingungen praktikabel sein, wenn ein Ofen mit leicht austauschbaren Tiegeln verfügbar ist. Bei industriellen Öfen kann eine Standardisierung mit Flüssigkeiten jedoch nicht möglich sein. Daher wurden zwei Möglichkeiten untersucht, eine Glasschmelze mit festen Glasstandards zu quantifizieren.

Erstens wird eine Umrechnung der Kalibriergeraden untersucht, die die unterschiedlichen Steigungen der Kalibriergerade mit flüssigen Standards gegenüber festen Standards ausgleicht. Um die veränderten Messbedingungen des industriellen Ofens mit einzuberechnen, muss mindestens ein fester Standard im industriellen Ofen gemessen werden, was weniger experimentellen Aufwand bedeutet, als eine vollständige Kalibrierreihe mit zahlreichen Standards.

Zweitens wird die Möglichkeit untersucht, inwiefern sich die Normierung des Analytsignals auf eine gesättigte Linie eines Matrixelementes sich auf die Kalibriergerade auswirkt.

4.5.1 Quantifizierung der Schmelze mittels Ein-Punkt-Kalibrierung und Kalibrierungstransfer

Es wurde bereits gezeigt, dass die Intensität, die bei festem Glas gemessen wurde, höher war und daher die Kalibriergerade des festen Glases eine größere Steigung hat als die des flüssigen Glases.

Für die folgenden Berechnungen wird angenommen, dass sich grundlegende Plasmaparameter nicht ändern. Dies kann sichergestellt werden, indem die gleiche Laserwellenlänge und Zeiteinstellungen, wie Verzögerungszeit und Interpulszeit gewählt werden. Dann kann man davon ausgehen, dass das Verhältnis der Signalintensität einer analytischen Linie eines Standards gemessen im festen zur Intensität im flüssigen Zustand konstant ist, selbst wenn sich experimentelle Rahmenbedingungen ändern. Eine solche Änderung könnte zum Beispiel eine modifizierte Sammeloptik oder ein veränderter Abstand zur Probe sein, wenn neue experimentelle Aufgaben dies erfordern. Dies ist in Gleichung 4.5.1 dargestellt.

$$\frac{y_s}{y_l} = K = \text{konstant} \text{ oder } \frac{y_s}{y_l} = \frac{y'_s}{y'_l} \quad (4.5.1)$$

Das y steht hier für die Signalintensität, die Indizes s und l stehen für feste und flüssige Proben, der Apostroph steht für die Veränderung in den experimentellen Bedingungen, das heißt einen anderen Ofen oder eine veränderte Sammeloptik.

Dass diese Aussage unabhängig von der Konzentration der Standards ist, demonstriert Abbildung 4.35. Sie zeigt die normierte Intensität gemessen an festem Glas gegen die normierte Intensität von flüssigem Glas. Bei allen betrachteten analytischen Linien im Konzentrationsbereich verhalten sich die normierten Intensitäten von Feststoff und Flüssigkeit linear. Die jeweiligen Werte für K der Linien sind in den Diagrammen dargestellt.

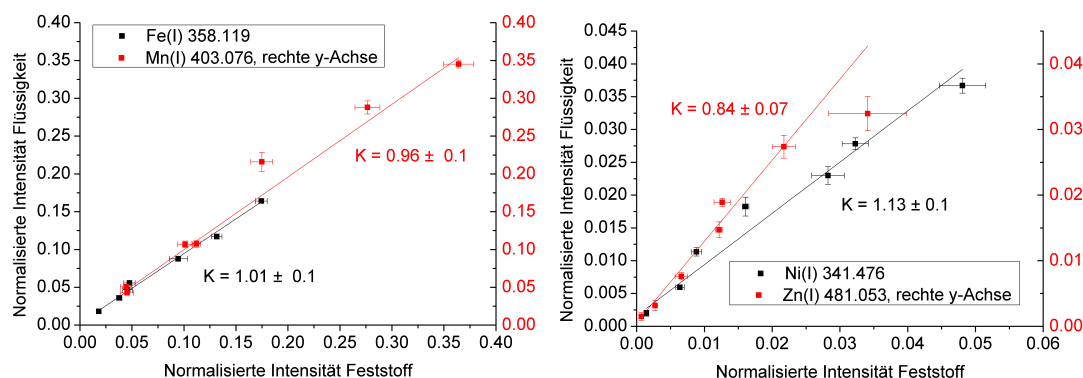


Abbildung 4.35: Die normierten Intensitäten der Linien Fe(I) 358.119 nm und Mn(I) 403.076 nm (links) und Ni(I) 341.476 nm und Zn(I) 481.053 nm (rechts) gemessen an festem (Abszisse) und flüssigen Glas (Ordinate).

4 Ergebnisse

Geht man von einem linearen Zusammenhang von Konzentration und Signalintensität bei den betreffenden Linien aus, so kann man für Gleichung 4.5.1 schreiben:

$$\frac{a_s x + b_s}{a_l x + b_l} = \frac{a'_s x + b'_s}{a'_l x + b'_l} \quad (4.5.2)$$

Dies gilt für gleiche x . Die Steigung der Geraden wird durch a symbolisiert, der Achsenabschnitt durch b .

Die Werte für a_s , b_s , a_l und b_l können durch Messungen im Labormaßstab mit einem kleinen Ofen gewonnen werden. Um die für eine Quantifizierung von flüssigem Material in einem industriellen Ofen benötigten Parameter a'_l und b'_l zu berechnen, reicht es aus, einen festen Standard im industriellen Ofen zu messen, um den experimentellen Aufwand zu minimieren. Die Steigung a'_l kann dann errechnet werden, indem man Formel 4.5.2 umformt zu:

$$a'_l = \frac{1}{x_s} \cdot (y'_s \cdot \frac{a_l x_s + b_l}{a_s x_s + b_s} - b'_l) \quad (4.5.3)$$

Die Konzentration des festen Standards ist x_s , y'_s stellt die Intensität der Messung des einen festen Standards dar.

Wenn man nun eine flüssige Probe unbekannter Konzentration im industriellen Ofen gemessen hat, erhält man den Achsenabschnitt b'_l aus dem Hintergrund direkt neben der Linie, was $x = 0$ entspricht. Die Konzentration x'_l der unbekannten Probe kann dann folgendermaßen berechnet werden:

$$x'_l = \frac{y'_l - b'_l}{a'_l} \quad (4.5.4)$$

Um diese Methode der Quantifizierung zu testen, wurde die Konzentration des flüssigen Glases berechnet, indem ein Standard als Basis für die Ein-Punkt-Kalibrierung verwendet wurde und alle sieben Messungen der Flüssigkeit als Unbekannte behandelt wurden. Als festen Standard wurde Probe 2 ausgewählt, da hier die Konzentrationen aller untersuchten Elemente im mittleren Bereich lagen. Dann wurde nach Gleichung 4.5.3 die Steigung der Kalibriergeraden in der Flüssigkeit berechnet und anschließend mit Gleichung 4.5.4 die Konzentrationen der Elemente. Die Unsicherheiten der Steigung und Konzentration wurde über die Fehler-Fortpflanzung bestimmt.

Abb. 4.36 zeigt die mit der Ein-Punkt-Kalibrierung berechneten Konzentrationen der Glasstandards aufgetragen gegen die bekannte Konzentrationen der Elemente. Die durchgezogene Linie zeigt den Idealwert an, wenn die berechnete Konzentration exakt mit der bekannten übereinstimmt. Um die Übereinstimmung zu quantifizieren, wurde der Betrag des relativen Fehlers f der Methode berechnet mit der Formel:

$$f = \frac{|w_M - w_w|}{w_w} \cdot 100 \quad (4.5.5)$$

4 Ergebnisse

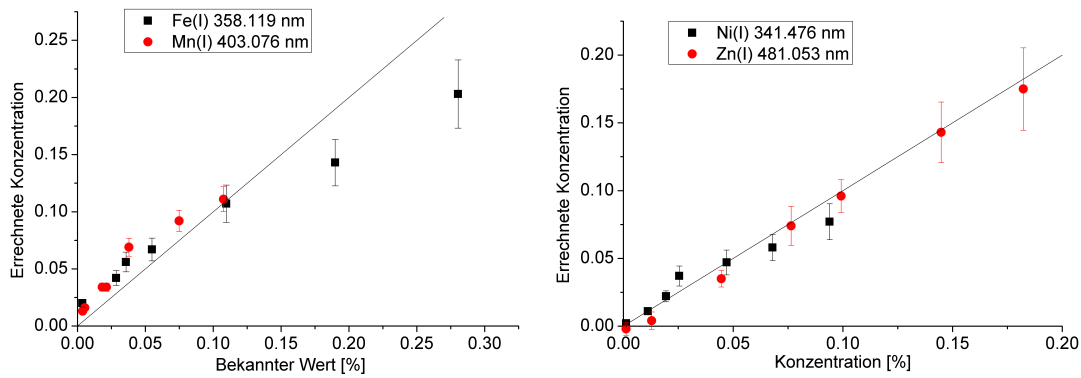


Abbildung 4.36: Die per Ein-Punkt-Kalibrierung und Kalibrierungstransfer berechneten Konzentrationen in Abhängigkeit von den bekannten Elementkonzentrationen der Linien Fe(I) 358.119 nm, Mn(I) 403.076 nm (links) und Ni(I) 341.476 nm, Zn(I) 481.053 nm (rechts)

w_M und w_w stehen jeweils für den Wert der Messung (M) und den wahren Wert (w). Es wird der Betrag verwendet, um zu vermeiden, dass Abweichungen in verschiedene Richtungen sich im Mittelwert ausgleichen und die Gesamtabweichung kleiner erscheinen lassen.

Die erhaltenen Konzentrationen der Linien Fe(I) 358.119 nm und Mn(I) 403.076 nm weichen von den Konzentrationen laut Einwaage deutlich ab. Die über alle Konzentrationen durchschnittliche Abweichung vom bekannten Wert, mit denen die Elementgehalte bestimmt werden können, ist bei Eisen 30 % und bei Mangan 50.8 % ab einer unteren Konzentration von 0.0285 und 0.0183 %. Diese Ungenauigkeit ist damit zu hoch für eine praktikable Anwendung.

Die errechneten Konzentrationen der Linien Ni(I) 341.476 nm und Zn(I) 481.053 nm stimmen hingegen sehr gut mit den bekannten überein. Die Nickelkonzentration konnte mit einer Abweichung von 16.3 % bestimmt werden, bei Zink wurde eine Abweichung von 6.7 % erreicht, oberhalb von 0.0112 (Ni) und 0.0446 % (Zn). Diese Genauigkeit ist für viele Recyclinganwendungen ausreichend. Eine Verbesserung könnte erreicht werden, indem mehrere Standards gemessen werden.

Die hohe Abweichung der untersuchten Eisen- und Manganlinie hat mehrere Ursachen. Zum Einen ist eine Ein-Punkt-Kalibrierung naturgegeben sehr empfindlich gegenüber Signalschwankungen. Wird die Messung des einen Standards ungenau durchgeführt, kann die anschließende Quantifizierung im industriellen Ofen einen systematischen Fehler haben. Daher sollte bei dieser Messung besonders sorgfältig vorgegangen werden und viele Wiederholungsmessungen durchgeführt werden.

Zum Anderen haben starke Linien von ubiquitären Elementen, wie zum Beispiel Fe(I) 358.119 nm, oft einen Blindwert. Das heißt selbst wenn das Element einem Standard nicht zugesetzt wurde, tritt die Linie deutlich aus dem Untergrund hervor. Dies resultiert in eine Kalibriergerade, deren Achsenabschnitt größer als Null ist. Da der Achsenabschnitt bei der Ein-Punkt-Kalibrierung durch die Intensität der Untergrundlinie bestimmt wird und daher in solchen Fällen unterschätzt wird, resultiert dies bei

der Quantifizierung in eine hohe Abweichung vom wahren Wert, besonders bei niedrigen Konzentrationen. Es kann dann vorteilhafter sein, eine weniger empfindliche Linie zu nutzen.

Aus dem oben Genannten kann man schließen, dass der Transfer einer LIBS-Kalibrierung vom Feststoff zur Flüssigkeit in einem industriellen Ofen unter Verwendung einer Ein-Punkt-Kalibrierung unter bestimmten Bedingungen praktikabel sein kann. Die Genauigkeit mit der die Konzentration eines Elementes in der Flüssigkeit bestimmt werden kann, ist abhängig von der ausgewählten Linie. Von den hier untersuchten Linien eigneten sich Ni(I) 341.476 nm und Zn(I) 481.053 nm sehr gut für die Quantifizierung mit diesem Verfahren, während für die Linien Fe(I) 358.119 nm und Mn(I) 403.076 nm eine Methode gefunden werden muss, welche eine geringere Abweichung bietet.

4.5.2 Quantifizierung von Flüssigkeiten mit einer Kalibrierung aus festen Standards

Wird die Intensität mancher Linien, beispielsweise Fe(I) 358.119 und 440.475 nm und Mn(I) 482.352, auf Ca(I) 429.899 nm normiert, so sind die Kalibriergeraden gemessen mit festem und flüssigem Glas nicht signifikant unterschiedlich. Dies ist in Abb. 4.37 dargestellt.

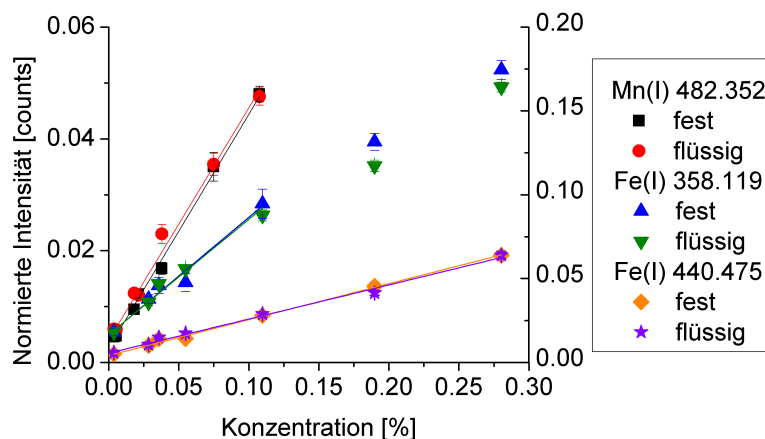


Abbildung 4.37: Vergleich zwischen den Kalibriergeraden des Feststoffs und der Flüssigkeit mit den normierten Intensitäten

Laut Gleichung 4.5.1 ist also der Faktor $K \approx 1$. Das bedeutet, dass in solchen Fällen eine Kalibrierung aus festen Standards direkt für die Quantifizierung von Flüssigkeiten verwendet werden kann. Für die oben beschriebenen Linien von Nickel und Zink ist die Umrechnung aber notwendig, da sich die Steigungen auch normiert zu stark unterscheiden und daher ohne Transfer ein systematischer Fehler auftreten würde.

In Abb. 4.38 sind die über die Kalibrierkurve aus den Experimenten an festen Proben erhaltene Konzentrationen gegen die aus der Einwaage ermittelten aufgetragen. Hier bietet sich ein anderes Bild als bei der Ein-Punkt-Kalibrierung. Die errechneten Ele-

4 Ergebnisse

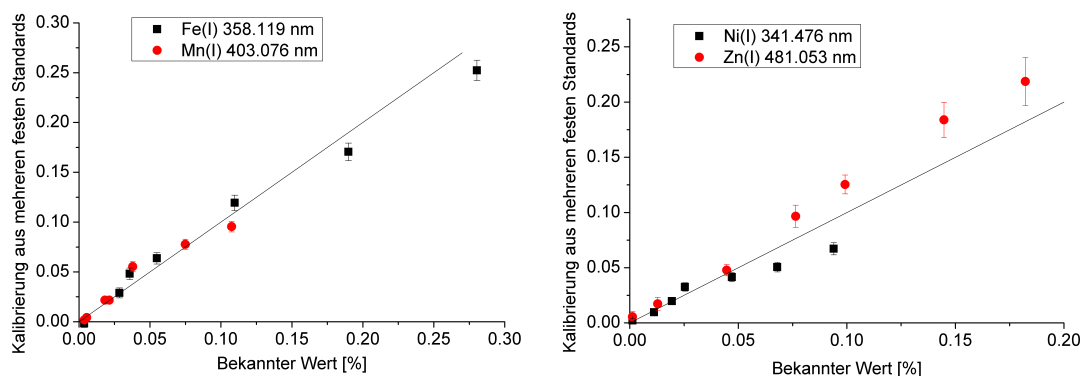


Abbildung 4.38: Die Konzentrationen in flüssigem Glas berechnet mit einer Kalibrierung aus festen Standards in Abhängigkeit von den bekannten Elementkonzentrationen der Linien Fe(I) 358.119 nm und Mn(I) 403.076 nm (links) und Ni(I) 341.476 nm und Zn(I) 481.053 nm (rechts)

mentkonzentrationen der Linien Fe(I) 358.119 nm und Mn(I) 403.076 nm stimmen gut mit den Konzentrationen laut Einwaage überein, Eisen konnte mit einer durchschnittlichen Abweichung von 13.4 % bestimmt werden, Mangan mit 16.2 %, was eine deutliche Verbesserung gegenüber der Ein-Punkt-Kalibrierung mit Umrechnung auf die Flüssigkeit darstellt.

Die Nickel-Konzentration konnte hingegen nur mit einer Genauigkeit von 18.3 % bestimmt werden, Zink mit 21.4 %. Für diese Linien liefert die Ein-Punkt-Kalibrierung bessere Ergebnisse.

Vergleich und Erklärung

Es kann zusammengefasst werden, dass sich die Ein-Punkt-Kalibrierung gut für die Quantifizierung unter Verwendung der Linien Ni(I) 341.476 nm und Zn(I) 481.053 nm eignet. Für die anderen der untersuchten Linien ergab die Kalibrierung mit festen Standards und normierter Intensität eine bessere Genauigkeit, was an weniger vorhandenen Quellen für Unsicherheiten liegt. Sind die Steigungen der Kalibriergeraden einer normierten Linie gemessen am Feststoff verglichen mit der Flüssigkeit jedoch stark unterschiedlich, ist ein Transfer der Kalibrierung notwendig, wie in Teil 4.5.1 beschrieben.

In Tabelle 4.5 wurden die gemessenen Abweichungen der Linien zusammengefasst mit den prozentualen Abweichungen der spektralen Linienparameter. Hierfür wurde der Wert der beiden Energieniveaus der analytischen Linie und der Calciumlinie verglichen und die Abweichung nach Formel 4.5.5 berechnet. Die spektralen Parameter der Atomlinien sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.5 zeigt, dass die Genauigkeit der Quantifizierung mittels Kalibrierung aus festen Standards umso besser ist, je näher sich die oberen Energieniveaus der analytischen Linie und der Linie sind, auf die normiert wird. Der Grund hierfür ist, dass

Tabelle 4.5: Übersicht über die Abweichungen der zwei Kalibrierungsmethoden mit Angabe der niedrigsten Konzentration und der prozentualen Abweichung der jeweiligen Linienparameter von der Normierungs-Linie Ca(I) 429.899 nm

Element und Linie [nm]	Ein-Punkt-Kalibrierung [%]	Abweichung der Quantifizierungsmethode [%]			
		Kalibrierung feste Standards [%]	Unterste Konzentration [w %]	Abweichung untere Energie niveaus [%]	Abweichung obere Energie niveaus [%]
Fe(I) 358.119	30.0	13.4	0.0285	54.4	9.4
Fe(I) 440.475	20.6	12.7	0.0285	17.4	8.3
Mn(I) 403.076	50.8	16.2	0.0183	100.0	35.5
Mn(I) 401.81	34.0	11.9	0.0183	12.1	9.0
Ni(I) 341.476	16.3	18.3	0.0112	98.7	23.4
Ni(I) 345.847	18.2	14.3	0.0112	88.7	20.4
Zn(I) 481.053	6.7	21.4	0.0446	116.2	39.5

das Verhältnis der Intensitäten proportional zum Verhältnis der Boltzmann-Faktoren ist und daher weniger von Änderungen der Plasmatemperatur abhängt [113].

Kann jedoch für eine gewünschte analytische Linie keine geeignete Linie für die Normierung gefunden werden, wird ein Transfer der Kalibriergeraden vom Feststoff zur Flüssigkeit nötig, wie in Abschnitt 4.5.1 beschrieben. Dieser kann die unterschiedlichen Steigungen ausgleichen und führt trotz mehrerer Quellen für Messunsicherheiten zu einer genaueren Quantifizierung, wie das Beispiel Zn(I) 481.053 zeigt. Je weiter die Linienparameter von denen der Normierungs-Linie abweichen, desto besser schneidet die Ein-Punkt-Kalibrierung ab.

Mn(I) 403.076 nm bildet hier eine Ausnahme, zwar weichen die Linienparameter deutlich von der Calciumlinie ab, aber aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Linie (unteres Energieniveau: $E_u = 0 \text{ cm}^{-1}$) hat die Linie einen hohen Blindwert, was in einen hohen Achsenabschnitt der Kalibriergeraden resultiert. Sie profitiert daher von einer Kalibrierung mit mehreren Standards.

Diese beiden gegenläufigen Trends sind in Abb. 4.39 dargestellt. Es sind die relativen Abweichungen aus der Quantifizierung der beiden Methoden gegen die prozentualen Unterschiede der oberen Energieniveaus aufgetragen. Zur Verdeutlichung der Trends wurde eine Gerade durch die Punkte gelegt.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Quantifizierung von flüssigem Material in einem industriellen Ofen gelingen kann, auch wenn nur feste Standards gemessen werden können. Abhängig von den Eigenschaften der Linie, die zur Quantifizierung genutzt werden soll, ist eine bestimmte Form der Kalibrierung notwendig. Sind die Energieniveaus der Linie, auf die normiert wird, denen der analytischen Linie nahe, so kann eine Kalibrierung aus mehreren festen Standards direkt für die Quantifizierung der Flüssigkeit verwendet werden. Die Anzahl der zu messenden Standards muss da-

4 Ergebnisse

Tabelle 4.6: Spektrale Daten der verwendeten Atomlinien

	Unteres Energie- niveau [1/cm]	Oberes Energie- niveau [1/cm]	A-Value [1/s]	Energie des Photons [eV]
Ca(I) 429.899	15210.063	38464.808	4.66E+07	2.88325
Fe(I) 358.119	6928.266	34843.94	1.02E+08	3.461137
Fe(I) 440.475	12560.93	35257.319	2.75E+07	2.814022
Mn(I) 403.076	0	24802.25	1.74E+07	3.075118
Mn(I) 401.81	17052.29	41932.64	2.53E+07	3.084801
Ni(I) 341.476	204.786	29481.02	5.53E+07	3.629827
Ni(I) 345.847	1713.08	30619.44	6.13E+07	3.583968
Zn(I) 481.053	32890.352	53672.28	7.00E+07	2.576656

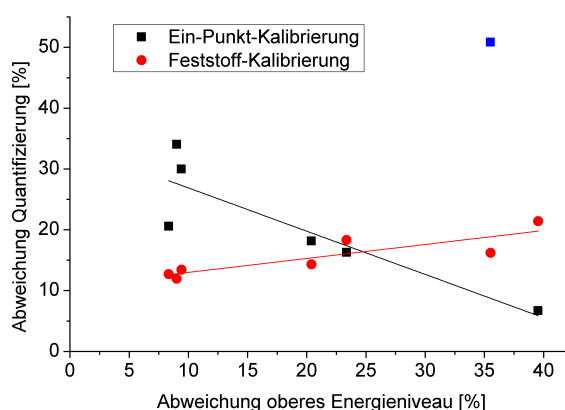


Abbildung 4.39: Auftragung der relativen Abweichungen aus der Quantifizierung der beiden Methoden gegen die prozentualen Unterschieden der oberen Energieniveaus

bei dem experimentellen Aufwand angepasst werden. Die Kalibrierung mit nur einem Standard ist prinzipiell auch möglich, aber die Genauigkeit aller Linien wird verbessert, indem mehrere Standards gemessen werden.

Sind die Energieniveaus aber stark unterschiedlich und kann keine andere Linie zur Normierung gefunden werden, so können die Unterschiede der Kalibriergeraden zwischen dem Feststoff und der Flüssigkeit mit einem Kalibrierungstransfer kompensiert werden. Hierfür müssen Kalibrierstandards in einem Ofen im Labormaßstab im festen sowie im flüssigen Zustand gemessen werden. Aus diesen Daten und der Messung eines festen Standards mit einem neuen LIBS-System an einem möglicherweise unzugänglicheren Ofen kann nun die Kalibriergerade von flüssigem Material im industriellen Ofen berechnet werden.

4.6 Nutzung von Molekülemissionen für die Quantifizierung hoher Elementgehalte

In den meisten Fällen werden Atom- oder Ionenlinien zur Bestimmung von Elementkonzentrationen mit LIBS genutzt. Diese machen den Hauptteil der Signale in einem LIBS-Spektrum aus.

Für bestimmte Anwendungen von LIBS werden zum Teil auch die Emissionen von Rotations-Schwingungsübergängen zweiatomiger Moleküle im Plasma erforscht. Hierbei wird die Höhe des Bandenkopfes einer Rotations-Schwingungsbande für die Bestimmung von Konzentrationen, für die multivariate Datenanalyse oder für Fingerprinting verwendet [49].

Die Nutzung von Molekülemissionen kann vorteilhaft sein, wenn ein Element nur wenige Linien hat oder nur Linien in einem experimentell schwierigeren spektralen Bereich, wie im Vakuum-UV- oder Infrarotbereich. Dies trifft auf viele Nichtmetalle zu, wie Chlor, Schwefel oder Kohlenstoff. Atomarer Kohlenstoff hat ausreichend starke Linien bei 193.0905 und 247.856 nm im UV und bei 833.515 nm im IR. Eine Möglichkeit, im sichtbaren Bereich Kohlenstoff messen zu können bieten die sogenannten Swan-Banden des Moleküls C_2 welche zwischen 436.52 nm und 667.73 nm liegen [135].

Molekülemissionen werden oft in der Forschung zur Anwendungen von LIBS an organischen Proben verwendet, wie die Identifizierung von Explosivstoffen [101, 106, 108], der Unterscheidung von Polymeren [14], Bakterien [15, 101] und anderen organischen Stoffen.

Zu den am häufigsten verwendeten Molekülemissionen gehören daher die Moleküle C_2 [99, 106, 108] und die Emissionen von CN [15, 18, 99, 108, 134, 146]. In einem laser-induzierten Plasma wurden aber auch die Moleküle BO, BN, OH [146], CH [49], AlO [51], und CaOH [38] gefunden.

Ein weiterer Anwendungsbereich ist das Messen von Isotopenverhältnissen [146]. Die Isotopieverschiebung ist nur für sehr leichte und sehr schwere Elemente groß genug, um mittels Atomemissionsspektroskopie messbar zu sein. Liegt das entsprechende Element aber in einem zweiatomigen Molekül vor, so wird die Emission des Moleküls zusätzlich durch den kinetischen Isotopeneffekt verschoben und somit leichter messbar.

Identifizierung der Banden

Molekülemissionen können einen großen Teil eines LIBS-Spektrums ausmachen. Durch die ausgedehnte Breite können sie eine spektrale Störung darstellen und die Auswertung von benachbarten Atom- oder Ionenlinien behindern oder den Untergrund des Spektrums erhöhen.

Die zusätzlichen Informationen können aber auch genutzt werden. Dafür müssen sie zunächst identifiziert werden. Die Zuordnung der in experimentellen Spektren beobachteten Banden erfolgte über die spektrale Lage der Bandenköpfe [135].

Bei der Messung von metallischem Aluminium, Aluminiumoxid oder aluminiumhaltigem Glas konnten mehrere starke Molekülbanden beobachtet werden, deren Ro-

4 Ergebnisse

tationsstruktur gut aufgelöst war (siehe Abb. 4.40 und 4.41). Als Probe diente Korund, es wurde im Doppelpuls-Modus mit einer Pulsenergie von je 100 mJ gemessen. Der genaue Aufbau wurde in Teil 4.2.1 bereits beschrieben.

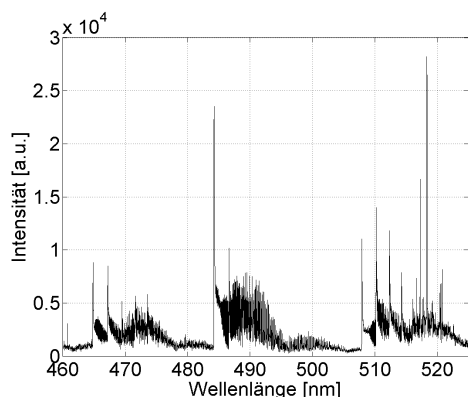


Abbildung 4.40: Molekülemissionen von AlO, Ausschnitt aus einem LIBS-Spektrum.

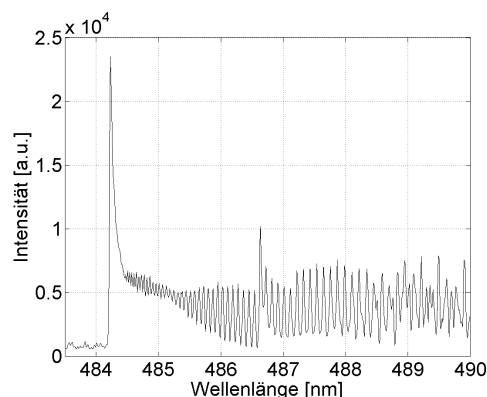


Abbildung 4.41: Detail aus Abb. 4.40, die Rotationsübergänge der Rotations-Schwingungsbande sind spektral aufgelöst.

Zu sehen sind die Banden des elektronischen Übergangs $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ von AlO. Bis zu der Schwingungsquantenzahl von $\nu = 6$ konnten alle Banden dieses elektronischen Übergangs nachgewiesen werden.

Diese Emissionen wurden sowohl mit Korund als Probe als auch mit metallischem Aluminium beobachtet. Bei Korund waren die Intensitäten der Banden um den Faktor 1.36 größer. Die starken Emissionen beim metallischen Aluminium lassen darauf schließen, dass das AlO zum größten Teil im Plasma oder der Peripherie des Plasmas aus den Atomen der Probe und dem Sauerstoff in der Luft gebildet wird. Die etwas höheren AlO-Emissionen bei Korund können dadurch erklärt werden, dass im Korund-Plasma mehr Sauerstoff vorlag als bei metallischem Aluminium.

Außer Aluminiumoxid, CN und C_2 konnten die Emissionen der Moleküle CaCl, MgO, YO und ZrO erstmals in einem LIBS-Plasma beobachtet und zugeordnet werden. Die identifizierten Molekülemissionen sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Gemessene Molekülemissionen

Molekül	beobachtete elektronische Übergänge	Beobachtete gungsübergänge	Schwin- /Maxima [nm]	Bandenköpfe	Probe
AlO	$B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$	$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$	484.23, 464.824, 507.939, 510.215, 539.438, 540.98	467.204, 537.697,	Korund, Aluminium
CaCl	$A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ $B^2\Sigma - X^2\Sigma^+$	$\Delta v = 0, \pm 1$ möglw. $\pm 2, \pm 3$ $\Delta v = 0, \pm 1$ möglw. $\pm 2, \pm 4$	breite Banden Maxima: 593.518, 617.92, 620.55, 630.646	604.715,	PVC
Calcium-oxid	nicht genau zuordenbar, da vermutl. mehratomiges Molekül		diffuse Bandstruktur bei 547 bis 557.3 nm und bei 596.5 bis 638 nm		Mischung CaO, Al ₂ O ₃
MgO	$B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$	$\Delta v = 0$	498.6, 499.666, 500.702		Magnesiumoxid
YO	$A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$	$\Delta v = 0$ $\Delta v = 0$	597.232, 598.79, 613.235, 614.864, 481.747	600.378, 616.527	Magnesiumoxid, Verunreinigung
ZrO	$b^3\Phi - a^3\Delta$ $c^3\Pi - a^3\Delta$ $d^3\Delta - a^3\Delta$ $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$	$\Delta v = 0$ $\Delta v = 0$ $\Delta v = 0$	622.96, 634.52, 555.18, 562.96, 436.789, 649.539	647.38, 571.82	Zirkonsand

Simulation von Molekülspektren

Um die Molekülemissionen eindeutig zuordnen zu können, sowie um eine Abschätzung der Rotations- und Schwingungstemperatur im Plasma zu erhalten, wurden die Molekülemissionen simuliert. Die Beschreibung und die zur Simulation verwendeten Formeln sind in Abschnitt 3.5 aufgeführt.

Abb. 4.42 zeigt einen Ausschnitt des experimentellen Spektrums von Aluminiumoxid und in Abb. 4.43 wurde der gleiche Abschnitt simuliert. Zu sehen ist der elektronische Übergang $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ von AlO. Die Schwingungsquantenzahlen ändern sich um $\Delta v = 0$, die Rotationstemperatur für die Simulation betrug 2000 K, die Schwingungstemperatur 650 K.

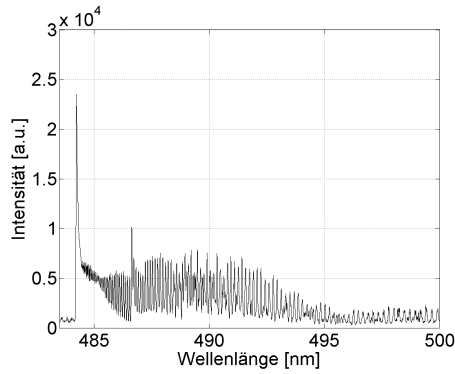


Abbildung 4.42: Experimentelles LIBS-Spektrum von Aluminiumoxid.

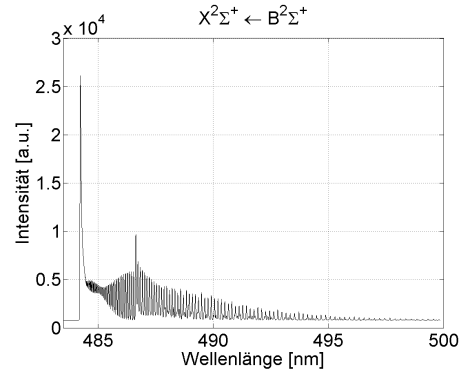


Abbildung 4.43: Simulation des gleichen Ausschnitts.

Die Abbildungen 4.44 und 4.45 zeigen den Ausschnitt des gleichen Spektrums, bei denen die Übergänge mit $\Delta v = -1$ zu erkennen sind. Hier betrug die Rotationstemperatur für die Simulation 2300 K, die Schwingungstemperatur 3500 K.

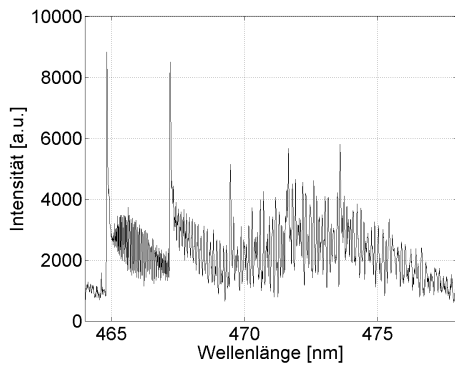


Abbildung 4.44: Ausschnitt des experimentellen Spektrums von AlO.

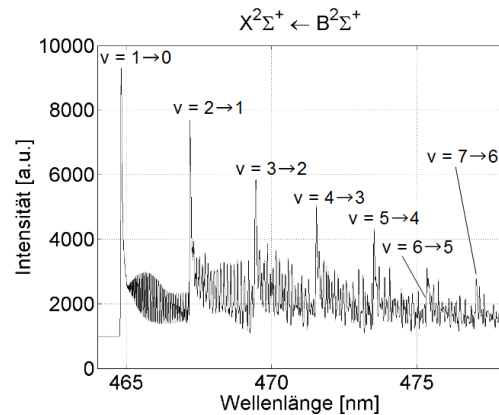


Abbildung 4.45: Simuliertes Spektrum.

4 Ergebnisse

Die Rotationstemperaturen der beiden betrachteten Bandensysteme stimmen mit ca. 2000 K gut überein. Ähnliche Werte wurden auch von anderen Autoren gefunden. In einem Plasma, welches durch einen Excimer-Laser erzeugt wurde, konnte für das AlO-Molekül eine Rotationstemperatur von 500-2000 K gemessen werden [51].

In einer zeitaufgelösten Messung von Dong *et al.* fiel die Rotationstemperatur von C_2 $v_0 - 0$ in der Zeit von 200 ns bis 10 μ s von ca. 9000 auf 4500 K [48]. Im Vergleich dazu ist die in dieser Arbeit gemessene Temperatur deutlich niedriger, was aber einerseits an den deutlich anderen experimentellen Parametern liegen kann (bei Dong *et al.*: Laserwellenlänge von 266 nm, Pulsenergie 14 mJ, Einzelpuls). Zum anderen wurde die Emission des Plasmas in dieser Arbeit über einen großen Zeitbereich integriert durch die Verwendung einer CCD mit mechanischem Chopper. Daher sind die hier gemachten Angaben zu Temperaturen eher als Abschätzung anzusehen.

Die Schwingungstemperaturen der Bandensysteme sind mit 650 und 3500 K sehr unterschiedlich. Das lässt darauf schließen, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten nicht hauptsächlich durch die Besetzung des oberen Zustandes bestimmt sind, sondern durch die Überlappung der Franck-Condon-Integrale. Darauf deutet auch der unterschiedliche Kernabstand hin, der im Grundzustand 0.1618 nm und im angeregten Zustand 0.1667 nm beträgt [119]. Daher kann hier keine sinnvolle Schwingungstemperatur angegeben werden.

Abb. 4.46 zeigt die Emissionsbanden von CaCl. Der errechnete Beginn der Sequenzen ist mit einem Dreieck markiert, was gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Für CaCl konnte keine vollständige Simulation der Banden durchgeführt werden, da die benötigten Schwingungs- und Rotationskonstanten nicht bekannt sind. Dies liegt vermutlich an den zwei entarteten Π -Zuständen, die sich energetisch sehr nah sind und eine genaue Bestimmung der Konstanten erschweren.

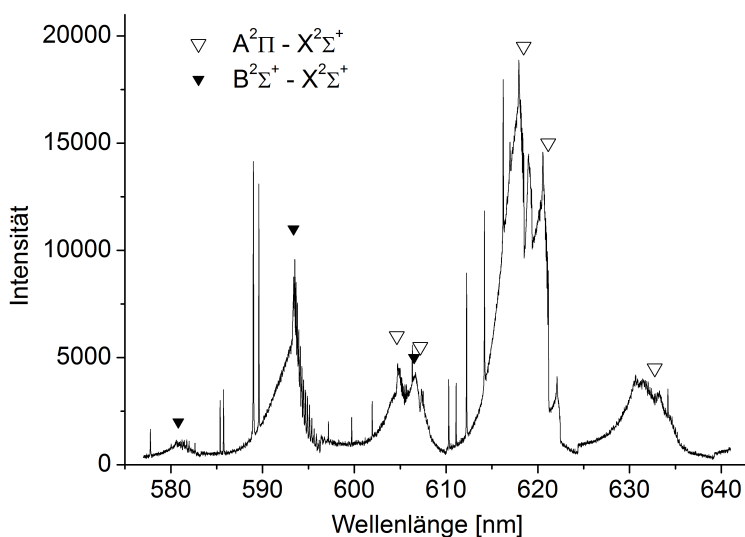


Abbildung 4.46: Experimentelles Spektrum mit den Banden von CaCl.

4 Ergebnisse

Des weiteren konnten die Spektren der Moleküle MgO, YO und ZrO simuliert werden, welche in den Abb. 4.47 bis 4.52 dargestellt sind. Die zur Simulation verwendeten Parameter waren: Schwingungstemperatur: 1000 K, Rotationstemperatur: 3000 K.

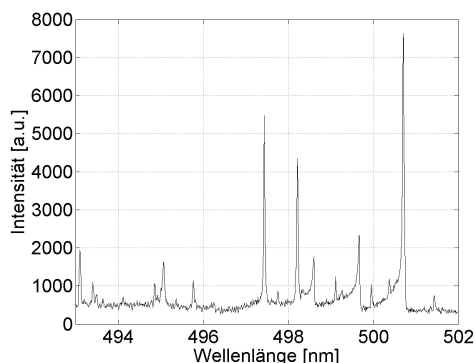


Abbildung 4.47: Experimentelles Spektrum von MgO.

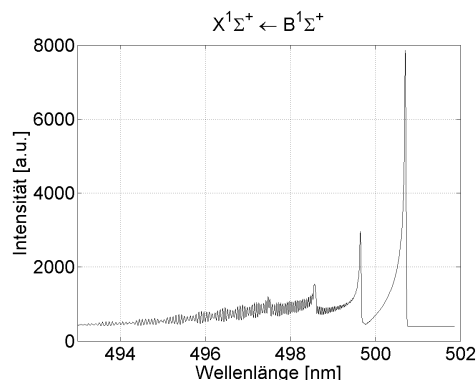


Abbildung 4.48: Simulation der MgO-Emissionen, gezeigter Übergang: $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$.

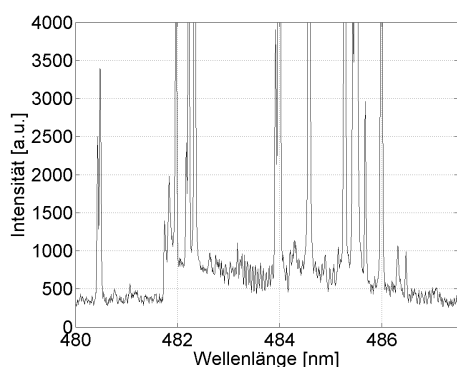


Abbildung 4.49: Experimentelles Spektrum der Banden von YO.

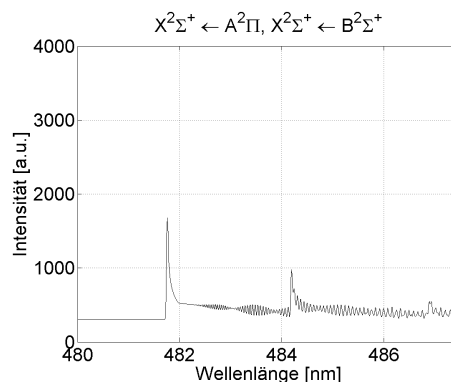


Abbildung 4.50: Simulation der Banden von YO, gezeigter Übergang: $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+$.

Kalibrierung

Wie bereits beschrieben können Molekülemissionen eine zusätzliche Quelle von Informationen über die Probe aus dem LIBS-Plasma sein. Für die quantitative Auswertung wird zumeist das Maximum der Bandenköpfe ausgewertet und in Relation zu Elementgehalten in der Probe gesetzt. Dies kann bei Elementen nützlich sein, die nur wenige oder für die Kalibrierung ungeeignete Linien haben.

Linien, die ein tief liegendes Energieniveau mit geringer Energie haben (Resonanzlinien), eignen sich gut, um sehr geringe Elementgehalte zu messen. Sie haben im Gegen-

4 Ergebnisse

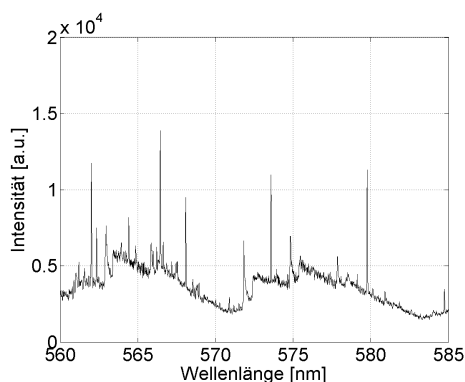


Abbildung 4.51: Ausschnitt des Spektroms, welches Molekülbanden von ZrO zeigt.

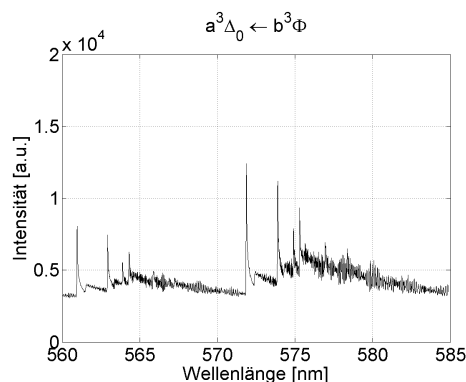


Abbildung 4.52: Gleicher Ausschnitt des Spektroms, simuliert. Berechnet wurden die Übergänge $b^3\Phi - a^3\Delta$ und $c^3\Pi - a^3\Delta$.

zug aber einen geringen dynamischen Bereich und zeigen bereits bei niedrigen Konzentrationen Selbstabsorption.

Ist die Energie des unteren Levels hoch, so ist die Linienintensität klein, da das obere Energielevel nach der Boltzmann-Statistik der Plasmatemperatur entsprechend schwächer besetzt ist. Solche Linien eignen sich zur Quantifizierung hoher Gehalte, da sich ihr dynamischer Bereich bei höheren Elementgehalten befindet.

Weder atomares noch einfach positiv geladenes Aluminium beispielsweise hat in dem breiten Bereich von 200 bis 900 nm eine Linie, deren unteres Energielevel zwischen 0.013895 und 3.142933 eV liegt [159]. Die beiden Al-Linien bei 394.4006 und 396.152 nm zeigen sehr leicht Selbst-Inversion und eignen sich nur zur Quantifizierung von wenigen ppm [38, 59]. Für Aluminium gibt es also in einem breiten spektralen Bereich keine Linie, mit der man höhere Elementgehalte erfassen kann. Dazu könnten Molekülemissionen genutzt werden, was im Folgenden untersucht wird.

Für diesen Ansatz müssen die Voraussetzungen für die Bildung der Moleküle im Plasma gegeben sein, das heißt dass alle Komponenten im Plasma zugegen sein müssen. Im Fall von AlO kann der Sauerstoff entweder aus der Probe selbst kommen oder aus der Luft. Je nach Temperatur und Sauerstoffkonzentration im Plasma liegt nur ein Teil des gesamten Aluminiums als AlO vor. Ihre Anzahl ist also immer geringer als die der Atome.

Die elektronischen Übergänge von zweiatomigen Molekülen spalten sich sowohl in Rotations- als auch Schwingungsübergänge auf. Dies bedeutet, dass außer den rein elektronischen Übergängen noch weitere strahlende Relaxationsmöglichkeiten für das angeregte Molekül existieren. So zeigen sich mehrere Übergänge mit unterschiedlichen Intensitäten.

Abb. 4.53 zeigt eine Kalibriergerade, welche mit einer Schulter der Atomlinie Al(I) bei 396.152 nm konstruiert wurde, die starke Selbstinversion zeigte. Es zeigt sich keine signifikante Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt in der Probe. Werden aber die

4 Ergebnisse

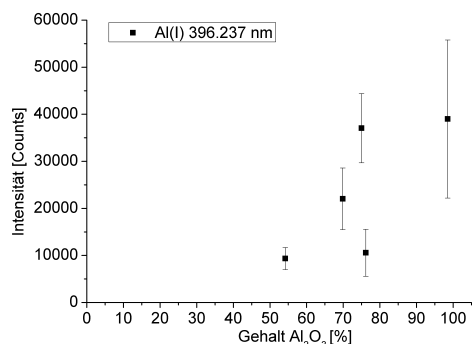


Abbildung 4.53: Kalibriergerade mit einer optisch dichten Atomlinie.

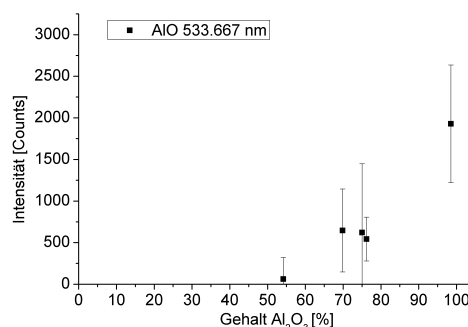


Abbildung 4.54: Kalibriergerade mit Emissionsbanden des Moleküls AlO.

Molekülemissionen ausgewertet, so erhält man eine Abhängigkeit von der Konzentration, wie in Abb. 4.54 gezeigt ist, selbst wenn der Gehalt des Elementes in der Probe sehr hoch ist. Zwar ist die Unsicherheit der Messpunkte recht groß, dennoch zeigt sich, dass Molekülemissionen prinzipiell dazu genutzt werden können, um die Konzentration von Hauptkomponenten einer Probe bestimmen zu können.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass außer Atome und Ionen zwei- oder mehratomige Moleküle eine weitere Quelle von Emissionen in LIBS-Plasmen sein können. In der Literatur wurden bereits einige Moleküle in LIBS-Plasmen nachgewiesen. In dieser Arbeit können noch die Moleküle CaCl, MgO, YO und ZrO hinzugefügt werden. Sie konnten im LIBS-Plasma eindeutig nachgewiesen und teilweise simuliert werden. Durch die Simulation konnte auch eine Abschätzung der Rotationstemperatur vorgenommen werden, welche mit 2000 K recht gut mit Daten aus der Literatur übereinstimmt. Es konnte außerdem eine mögliche Nutzung der Molekülemissionen aufgezeigt werden, da mit den Emissionsbanden von AlO sehr hohe Elementgehalte quantifiziert werden können, wenn keine geeigneten Atomlinien verfügbar sind.

4.7 Temperaturabhängige Messungen

Die Temperatur ist einer der wichtigsten Prozessparameter, der sich insbesondere bei Verfahren mit Schmelzen in Öfen stark ändern kann. Daher ist es wichtig zu wissen, welchen Einfluss die Probertemperatur auf das LIBS-Signal hat.

Des Weiteren wird untersucht, inwiefern die experimentellen Parameter, wie die optimale Interpulszeit, von der Temperatur abhängig sind, einerseits um sie bei Bedarf anzupassen und andererseits um Hinweise zum Mechanismus der Signal-Verstärkung durch Doppelpuls zu erhalten.

Die meisten Veröffentlichungen zum Thema der unterschiedlichen Probertemperatur beziehen sich auf Stahl [23, 75, 88, 127, 128, 121, 136], da die Überwachung des Prozesses der Stahlherstellung eine wichtige Anwendung darstellt. Oftmals wurden jedoch nur Vergleiche zwischen der Probe im festen und flüssigen Zustand gezogen [97, 131].

Es wurde oft beobachtet, dass die Intensität des LIBS-Signals höher ist, wenn die Probe erhitzt wurde und flüssig ist. Vadillo *et al.* berichteten, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Linien Al(I) 394.40 nm und 396.15 nm von 50 auf 92 steigt, wenn die Aluminium-Probe von Raumtemperatur auf 600 °C erhitzt wird, also bis kurz vor den Schmelzpunkt von Aluminium (660 °C). Das höhere Signal wird auf eine höhere ablatierte Masse zurückgeführt [171]. Paksy *et al.* jedoch beobachtete, dass die Steigung der Kalibriergeraden des Verhältnisses Mn(I) 294.9 nm / Al(I) 281.6 nm in flüssigem Aluminium kleiner ist, als im Feststoff [126].

Kondo *et al.* berichteten, dass bei Stahl die Elektronendichte im Plasma im geschmolzenen Zustand bei 1550-1650 °C 46 % kleiner ist als bei Raumtemperatur [97]. Dies führt dazu, dass die Abschirmung des Plasmas geringer wird und mehr Laserenergie die Probenoberfläche erreicht. So wird mehr Masse ablatiert, was zu dem erhöhten Signal führt.

Systematische Untersuchungen des LIBS-Signals in Abhängigkeit von der Probertemperatur sind bisher nur wenige angefertigt worden. Palanco *et al.* beobachtete eine deutliche Zunahme der Linienintensität bei der Messung von Stahlproben bis zu einer Temperatur von 1000 °C, darüber bleibt die Intensität konstant. Dieses Verhalten wird durch die geringere Reflexivität von Stahl bei hohen Temperaturen erklärt, was zu höherem Massenabtrag durch den Laser führt [127]. Zwar führt die steigende Temperatur zu höheren Linienintensitäten, jedoch sinkt die Gesamtintensität beim Phasenübergang von fest zu flüssig [128].

Auch die Untersuchungen von Lopez-Morèno *et al.* weisen auf einen höheren Massenabtrag hin. Hier wurde Stahl bis zu 550 °C mit einem Microchip-Laser untersucht. Es wurde keine signifikante Veränderung der Plasmatemperatur gefunden [103]. Bis zu einer Temperatur von 1000 °C mit einer sehr hohen Laser-Pulsenergie von 1500 mJ konnte jedoch eine leichte Erhöhung der Plasmatemperatur beobachtet werden [105].

Im folgenden Kapitel wird das Verhalten des LIBS-Signals in Abhängigkeit zur Temperatur einer Glasprobe untersucht, wobei in dieser Arbeit auch der Schmelzbereich

des Glases überschritten werden und Veränderungen während der Phasenübergänge ergründet werden soll.

4.7.1 Temperaturabhängigkeit des LIBS-Signals

Wie im Einleitungsteil bereits beschrieben, haben Gläser keinen eindeutigen Schmelzpunkt, sondern erweichen bei Erwärmung allmählich (Vgl. Teil 2.7). Dieser Vorgang kann durch zwei Übergänge charakterisiert werden, den Transformationspunkt T_g , bei dem sich der Wärmeausdehnungskoeffizient und die Wärmekapazität sprunghaft ändern, und den Schmelzpunkt der kristallinen Phase des Glases T_m . Beide Übergänge können mittels der Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. *dynamic scanning calorimetry*)

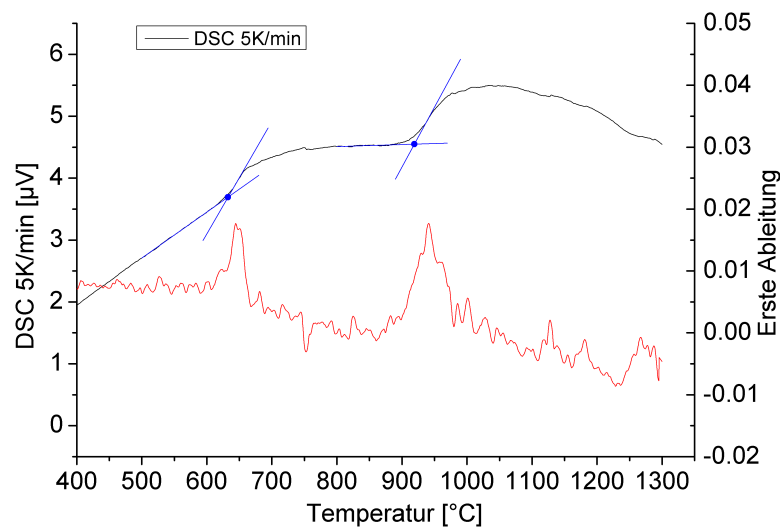


Abbildung 4.55: DSC-Kurven des verwendeten Glases, eingezeichnet sind die Onsets der Phasenübergänge (blaue Punkte) und die erste Ableitung der Kurve (schwarz)

Abb 4.55 zeigt DSC-Kurven des verwendeten Glases gemessen mit einer Aufheizrate von 5 K/min. Die Phasenübergänge T_g und T_m sind als plötzliche Anstiege der DSC-Kurve zu erkennen. Um die Punkte zu bestimmen wird üblicherweise der sogenannte *Onset* verwendet, was der Schnittpunkt der Tangente durch die Basislinie vor dem Übergang und der Tangente durch den Wendepunkt ist. Die Glasübergangstemperatur wurde zu 640 °C, der Schmelzpunkt zu 920 °C bestimmt.

Für die LIBS-Messungen wurde der LIBS-Wagen direkt neben dem verwendeten horizontalen Tiegelofen aufgestellt. Es wurden Aluminiumprofile am Wagen befestigt, die als Halterung für die optischen Komponenten dienten. Das optische Design aus Teil 4.2.1 wurde beibehalten. Die Distanz zwischen der fokussierenden Linse und der Probenoberfläche betrug 97 cm. Als Probe wurde das Glas verwendet, das in Teil 3.4 beschrieben wurde. Es wurde Einzelpuls-LIBS verwendet, die Pulsenergie des Lasers betrug 400 mJ.

4 Ergebnisse

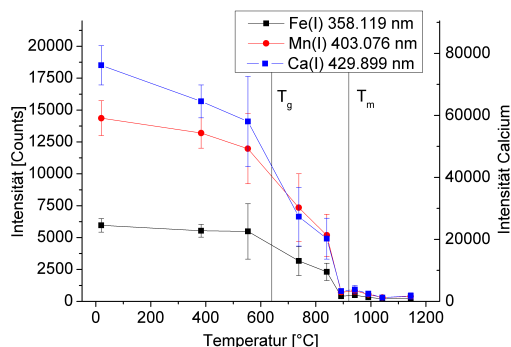


Abbildung 4.56: Intensität der Linien Ca(I) 429.899 nm, Fe(I) 358.119 nm und Mn(I) 403.076 nm in Abhängigkeit von der Temperatur

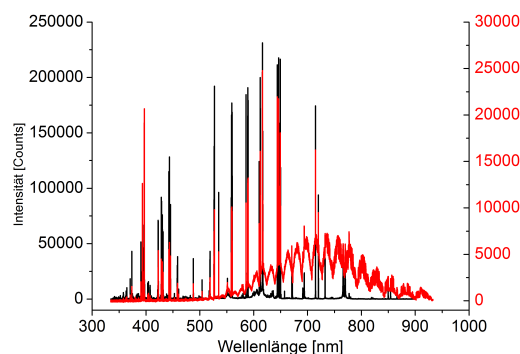


Abbildung 4.57: Vergleich von Einzelpuls-Spektren bei Raumtemperatur (schwarz) und 1145 °C (rot, rechte Ordinate).

In Abb. 4.56 ist die Intensität der Linien Ca(I) 429.899 nm, Fe(I) 358.119 nm und Mn(I) 403.076 nm in Abhängigkeit von der Temperatur der Glasprobe gezeigt. Die Intensität aller gezeigten Linien nimmt mit steigender Temperatur deutlich ab. Von 20 °C bis ca. 550 °C sinkt die Intensität nur schwach oder statistisch nicht signifikant ab, wie im Falle der Linie Fe(I) 358.119 nm.

Der größte Abfall erfolgt im Temperaturbereich zwischen 550 °C und 900 °C, also im Schmelzbereich des Glases. Die beiden Phasenübergänge sind zur Verdeutlichung als vertikale Linien eingezeichnet. Oberhalb von 900 °C bleibt die Linienintensität auf geringem Niveau wieder konstant oder sinkt nur schwach ab. In Abb. 4.57 kann man erkennen, dass die Intensität des gesamten LIBS-Spektrums abnimmt. Dieser Verlauf ist auch anhand des akustischen Signals wahrzunehmen, welches bei steigender Temperatur zunehmend schwächer wird. Die mit dem Auge sichtbare Größe des Plasmas verringert sich ebenfalls. In Abb. 4.57 ist zudem der stark zunehmende Anteil der Schwarzkörperstrahlung der Probe bei hohen Temperaturen sichtbar.

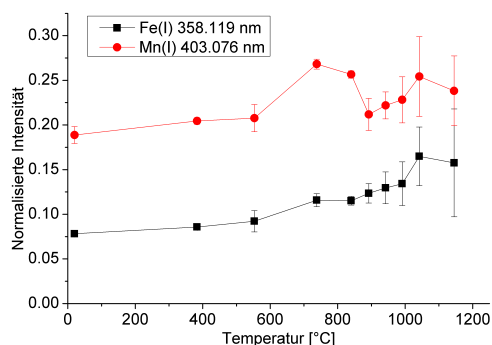


Abbildung 4.58: Auf Ca(I) 429.899 nm normierte Intensität in Abhängigkeit der Probestemperatur

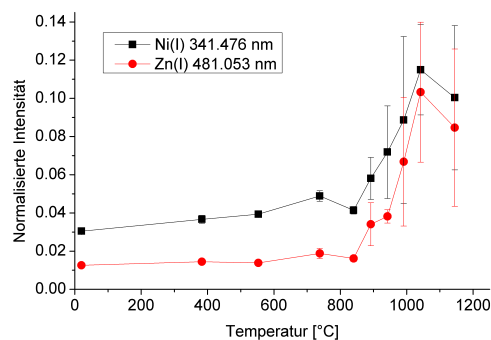


Abbildung 4.59: Temperaturabhängigkeit der normierten Intensität einer Nickel- und einer Zink-Linie

4 Ergebnisse

Der Verlauf der normierten Intensität ist in den Abbildungen 4.58 und 4.59 gezeigt. Die normierten Intensitäten der Linien Fe(I) 358.119 nm und Mn(I) 403.076 nm erfahren bis 730 °C einen leichten Anstieg, bei höherer Temperatur ist der weitere Anstieg jedoch der hohen Standardabweichung wegen nicht signifikant. Die Linien Ni(I) 341.476 nm und Zn(I) 481.053 nm zeigen bis 840 °C ebenfalls einen sehr geringen Anstieg der Intensität, sie steigt bei weiterem Erhitzen dann aber stark an, die Messunsicherheit steigt ebenfalls. Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen aus Teil 4.5, dort wurde gezeigt, dass sich die Linien Fe(I) 358.119 nm und Mn(I) 403.076 nm eignen, um flüssiges Glas mit festen Kalibrierstandards zu quantifizieren. Bei den Nickel- und Zink-Linien musste die veränderte Steigung mit einem Transfer der Kalibrierung vom Feststoff zur Flüssigkeit ausgeglichen werden.

Die Untersuchungen von Yun *et al.* ergaben ebenfalls eine Erhöhung der LIBS-Intensität bei steigender Temperatur [184]. Die auf Silicium (Si(I) 390.552 nm) normierten Linienintensitäten erfahren jedoch einen Abfall zwischen 600 °C und 900 °C, wo der Schmelzbereich des verwendeten Borosilikatglases vermutet werden kann [185, 183]. In beiden Fällen wurde aber ein Laser mit der Wellenlänge von 355 nm verwendet (Frequenzverdreifung des Nd:YAG). Da die optischen Eigenschaften von Glas bei diesen beiden Wellenlängen jedoch sehr unterschiedlich sind, können die Ergebnisse kaum mit den hier vorgestellten verglichen werden.

Für den Abfall des LIBS-Signals trotz gleich bleibender Laserenergie können mehrere Gründe verantwortlich sein:

1. Bei höherer Temperatur wird mehr Energie für die Bildung eines Plasmas benötigt, was eine Erhöhung der Plasmabildungsschwelle bedeutet.
2. Es wurde weniger Laserenergie in das Material absorbiert. Dies kann entweder durch eine höhere Reflexion an der Oberfläche oder eine geringere Absorption des Materials hervorgerufen worden sein.

Beide Gründe bewirken, dass die Laserenergie, die zum Entstehen eines Plasmas benötigt wird, ansteigt. Im Folgenden sollen beide Gründe näher untersucht werden.

Benötigte Bestrahlungsstärke durch den Laser für die Plasmabildung

Da Flüssigkeiten eine höhere Plasmabildungsschwelle als Feststoffe haben, ist die geringere LIBS-Intensität des flüssigen Glases nicht verwunderlich. Die Bildung eines Plasmas ist ein sehr komplexes Phänomen und wird durch viele Faktoren beeinflusst [27], daher kann sie hier nicht ausführlich betrachtet werden. Es soll jedoch untersucht werden, wie sich die zur Plasmabildung benötigte Bestrahlungsstärke bei steigender Temperatur verhält.

Die Messapparatur war wie folgt aufgebaut: ein Laser wurde von einer Linse mit einer Brennweite von 1 m auf die Glasoberfläche fokussiert, wie bei den LIBS-Experimenten beschrieben 4.2.1. Hier aber wurde die Linse nicht waagerecht angebracht sondern in einem leichten Winkel von ca. 5°, so dass das Plasma etwas neben der optischen Achse gebildet wurde. Zusätzlich wurde die Linse um die senkrechte

4 Ergebnisse

Achse drehbar gelagert und während der Messungen gedreht, so dass jeder individuellen Laserpuls auf eine frische Oberfläche traf.

Die Bestimmung der zur Plasmabildung benötigte Bestrahlungsstärke von Glas wurde wie folgt vorgenommen: mit einem Laser wurden stets 10 Pulse auf die Oberfläche gegeben und die Anzahl der gebildeten Plasmen durch die akustische Detektion der Schockwelle gezählt. Anschließend wurde die Glasprobe bewegt um unberührte Oberfläche zur Verfügung zu stellen und die Energie des Lasers variiert. Die benötigte Bestrahlungsstärke war erreicht, wenn 5 von 10 Laserpulsen ein Plasma bildeten. Sie wurde mittels linearer Regression aus der Kurve der Plasmenanzahl gegen die Laserenergie berechnet, wie in Abb. 4.60 für die Temperatur von 1100 °C exemplarisch gezeigt. Jeder Messpunkt wurde mindestens drei Mal wiederholt.

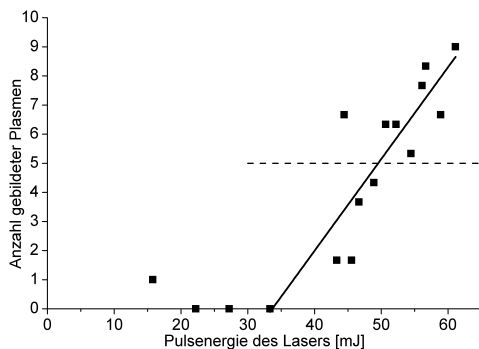


Abbildung 4.60: Auftragung der Anzahl der detektierten Plasmen gegen die Bestrahlungsstärke des Lasers zur Bestimmung der zur Plasmabildung benötigten Bestrahlungsstärke

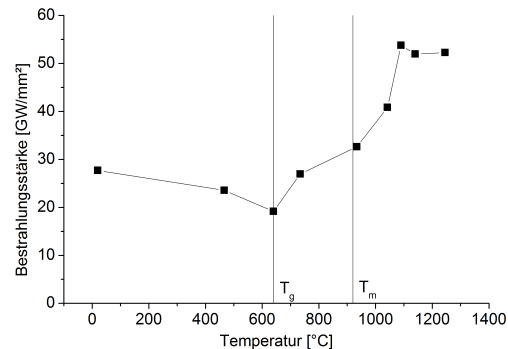


Abbildung 4.61: Für die Plasmabildung benötigte Bestrahlungsstärke von Glas in Abhängigkeit von der Probestemperatur

Abb. 4.61 zeigt den Verlauf der zur Plasmabildung benötigten Bestrahlungsstärke nach der Temperatur. Sie startet bei Raumtemperatur mit 28 GW/mm² und sinkt bis zur Glasübergangstemperatur leicht ab auf 19 GW/mm². Dies ist im Vergleich zu üblichen Werten [160] recht hoch, was der Transparenz des Glases bei 1064 nm und der hohen Distanz von 1 m zuzuschreiben ist. Danach steigt die benötigte Bestrahlungsstärke bis 1050 °C auf 54 GW/mm² an und bleibt bei höheren Temperaturen konstant.

Da die Messungen recht zeitaufwändig waren und der Ofen für diese Zeit geöffnet bleiben musste, kühlte die Schmelze während der Messungen ab. Je höher die Temperatur desto höher ist dieser Effekt. Dies führte vermutlich dazu, dass die Plasmabildung benötigte Bestrahlungsstärke auch deutlich oberhalb des Schmelzpunktes noch ansteigt.

Diese Messungen können lediglich als grobe Abschätzung des Verlaufs dienen, da die Messunsicherheit der Plasmenanzahl sehr hoch war. Der Anstieg während des Schmelzprozesses um ca. den Faktor 3 ist jedoch erkennbar und ein Hinweis darauf, dass es ab dem Glasübergangspunkt T_g zunehmend schwieriger wird, ein Plasma zu

bilden. Ist der Schmelzpunkt T_m überschritten, scheint die benötigte Bestrahlungsstärke konstant zu bleiben.

Eine Erklärung für die Erhöhung der Plasmabildungsschwelle liegt in der plastischen Verformung, in die ein Teil der Energie des Plasmas geht. Dagegen spricht, dass bei höheren Temperaturen mehr Bindungen brechen und die Siliciumoxid-Ketten beweglicher werden, was eine Ablation erleichtert. Der wichtigste Grund für die geringere LIBS-Intensität und höhere benötigte Bestrahlungsstärke für die Plasmabildung muss daher bei den veränderten optischen Eigenschaften liegen, welche zu geringerer Laser-Absorption führen.

Reflexion

Ein wichtiger Grund für eine höhere benötigte Laserleistung könnte eine höhere Reflexion des Lasers an der Glasoberfläche sein.

Oberhalb von T_g verliert Glas seine Sprödigkeit und wird elastisch [168]. Die [SiO]-Ketten können sich mit sinkender Viskosität immer besser gegeneinander bewegen, was auch dazu führt, dass sich Unebenheiten und Defekte der Oberfläche bei höheren Temperaturen ausgleichen können, was eine höhere Reflexion zur Folge hat. Diese Defekte bestehen beispielsweise durch Devitrifizierung an der Oberfläche. Solche lokalen kristallinen Phasen werden erst am Schmelzpunkt T_m des Glases flüssig. Im folgenden wird die relative Reflexion des Laserlichtes an der Glasoberfläche und ihre Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

Der experimentelle Aufbau der Reflexionsmessungen ist in Abb. 4.62 gezeigt. Der Laser wurde auf eine Energie von 10 mJ pro Puls eingestellt, bei der kein Plasma gebildet wurde. Der Laserstrahl wurde von einem Laserspiegel in einem Winkel von ca. 2° auf die Glasoberfläche gelenkt. Dieser Winkel ist klein genug, um ihn als näherungsweise Null zu betrachten.

Der reflektierte Strahl I_r wurde mit einer Linse (Brennweite 75 mm) gesammelt und auf eine Photodiode (PD2) geleitet. Die Photodiode befand sich nicht ganz im Fokus der Linse, um nicht beschädigt zu werden. Die hohe Intensität des Lasers wurde durch mehrere Neutraldichtefilter abgeschwächt, welche zusätzlich für eine Intensitätskalibrierung von PD2 verwendet wurden. Die Intensität des einfallenden Lichts I_0 wurde mit einem Leistungsmessgerät gemessen und die Schwankungen des Lasers mittels einer Photodiode gemessen, anhand des vom Laserspiegel transmittierten Teil des Lichts (PD1). Die Reflexion R wurde nach folgender Formel berechnet:

$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad (4.7.1)$$

I_r bezeichnet die reflektierte und I_0 die einfallende Intensität.

Ausgewertet wurden die Signal der Photodioden mit einem Oszillographen. Es wurde jeweils die Differenz zwischen Basislinie und maximale Höhe des Pulses verwendet, was bewirkte, dass die kontinuierliche Wärmestrahlung bei hohen Temperaturen nicht mitgemessen wurde.

4 Ergebnisse

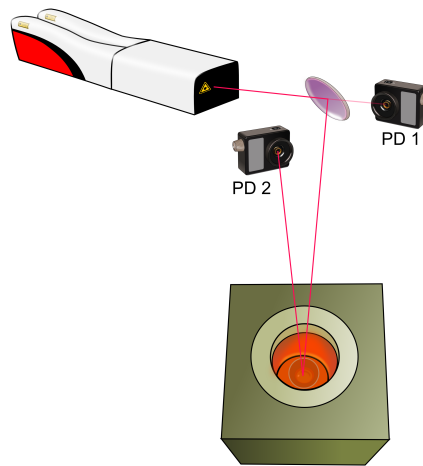


Abbildung 4.62: Schematischer Aufbau der Reflexionsmessungen

In Abb. 4.63 ist die gemessene Reflexion an der Glasoberfläche nach der Temperatur aufgetragen. Bei Raumtemperatur beträgt sie 2.4 %. Dieser Wert stimmt relativ gut mit dem erwarteten Wert überein, den man aus den Fresnel'schen Formeln abschätzen kann. Für den Winkel für 0° beträgt die geschätzte Reflexion ca. 4 %, wenn man für Glas eine optische Dichte von 1.5 annimmt und für Luft von 1.

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 = \left(\frac{1.5 - 1}{1.5 + 1} \right)^2 = 0.04 \quad (4.7.2)$$

Der Grund, warum die 4 % nicht ganz erreicht wurden, liegt wahrscheinlich an Verschmutzungen der Oberfläche und Unebenheiten, die das Licht diffus streuten.

Bei Steigerung der Temperatur bis 500°C steigt die Reflexion an auf 2.7 % und sinkt bei 600°C auf 1.7 % ab. Dieses Verhalten kann mit den Veränderungen des Brechungsindex erklärt werden. Er hängt mit der Dichte des Materials und der Polarisierbarkeit zusammen. Beginnend bei Raumtemperatur steigt der Brechungsindex der meisten Gläser leicht an [169, 177], um dann im Transformationsbereich stark abzufallen, da sich hier auch die thermische Ausdehnung stark ändert [177]. Laut Gleichung 4.7.2 hängt die Reflexion annähernd linear mit dem Brechungsindex zusammen, wenn er um 1.5 liegt.

Von 650°C bis 900°C beginnt die Reflexion anzusteigen, unterbrochen von einem plötzlichen Abfall bei 800°C . Bei 950°C erfährt die Reflexion einen starken Anstieg von 3.4 % auf 7.7 %.

Der Anstieg zwischen 650°C und 900°C könnte mit kleineren Unebenheiten oder Verunreinigungen auf der Glasoberfläche erklärt werden, die sich bei sinkender Viskosität ausgleichen können und eine ebene Fläche bilden. Zudem führt die höhere Temperatur zu einem stärkeren Gradienten des Brechungsindex von der umgebenden Labor-

4 Ergebnisse

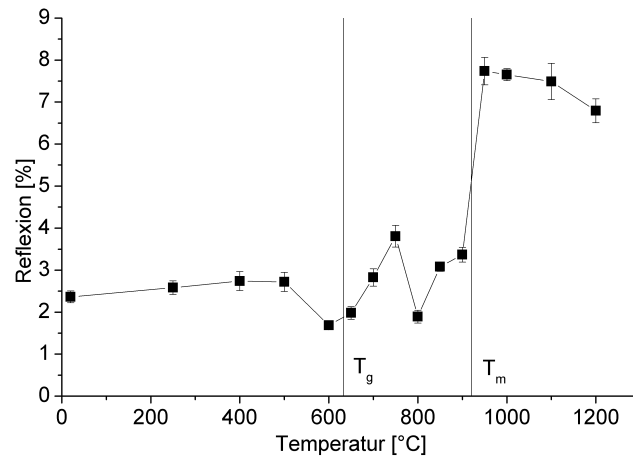


Abbildung 4.63: Gemessene Reflexion in % bei 1064 nm von Glas

luft und der Probe, was in einer effektiveren Reflexion resultiert. Der Abfall bei 800 °C ist vermutlich ein Artefakt, welches auf ein Abkühlen der Probe zurückzuführen ist.

Der stärkste Anstieg passiert genau am Schmelzpunkt des Glases, wenn die kristallinen Anteile schmelzen. Er kann damit erklärt werden, dass Defekte an der Oberfläche, die durch Devitrifizierung entstanden sind, schmelzen und so die Oberfläche klarer definiert und glatter werden lassen.

Die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Reflexion von 1064 nm an der Glasoberfläche konnten zeigen, dass die Reflexion steigt, wenn das Glas seine Transformationstemperatur überschreitet. Durch die sinkende Viskosität können sich Unebenheiten ausgleichen und so die Reflektivität bei einem Einfallswinkel nahe der Flächennormalen erhöhen. Einen weiteren steilen Anstieg konnte bei Erreichen der Schmelztemperatur des Glases beobachtet werden. Hier schmelzen die kristallinen Bereiche an der Oberfläche, welche somit schärfer definiert wird und an Reflektivität gewinnt, da die diffuse Reflexion sinkt.

Dies bedeutet für LIBS-Messungen an gläsernen Schmelzen, dass die Absorption des Lasers mit der Wellenlänge 1064 nm erschwert wird und eine höhere Laserenergie benötigt wird um ein Plasma zu erzeugen. Zusätzlich muss verstärkt auf den Rückreflex des Lasers geachtet werden, der eine Gefahr darstellen kann oder optische Komponenten beschädigen.

Viskosität

Bei steigender Temperatur sinkt die Viskosität von Gläsern um mehrere Größenordnungen, von $10^{19} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ bei 20 °C bis auf $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ bei 1500 °C [153].

Der allgemeine Verlauf der Viskosität von Gläsern ist sehr gut untersucht worden, da er für die Glasbearbeitung von entscheidender Bedeutung ist. Er ist in Abb. 4.64 exemplarisch für ein Kalk-Natron-Glas gezeigt [153]. Mit steigender Temperatur sinkt die

4 Ergebnisse

Viskosität leicht ab, kurz vor dem Glasübergangspunkt T_g beginnt sie, stark abzusinken, im späteren Verlauf wird die Kurve wieder flacher.

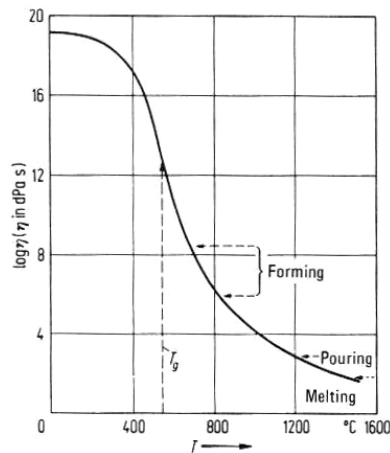


Abbildung 4.64: Typischer Verlauf der Viskosität von Gläsern (entnommen aus [153])

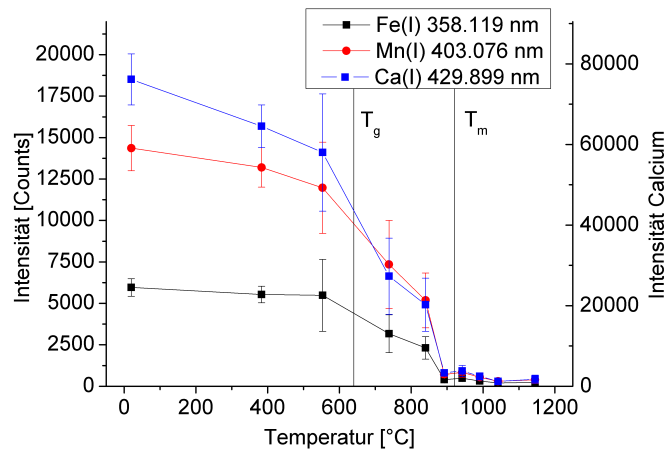


Abbildung 4.65: Signalintensität von LIBS an Glas, in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Ähnlichkeit der Kurven des LIBS-Signals und der Viskosität von Glas lassen auf eine mögliche Korrelation zwischen beiden schließen.

Die mit steigender Temperatur sinkende Viskosität führt dazu, dass vom Laser gebildeten Risse und Sprünge im Glas sich wieder schließen oder zunehmend schwerer gebildet werden können. Die Defekte und Farbzentren sind entscheidend für die Absorption des Lasers, insbesondere wenn das Glas für seine Wellenlänge transparent ist [20, 145].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Laserablation von Glas bei einer Wellenlänge von 1064 nm schwierig ist und durch das Schmelzen der Glasprobe noch mehr erschwert wird. Eine bessere Absorption kann mit einem Laser einer anderen Wellenlänge, beispielsweise im UV-Bereich, erreicht werden. Für eine Ablation mit 1064 nm aber ist eine hohe Laserenergie notwendig und eine große Anzahl von Messungen, um die schwierigen Bedingungen statistisch ausgleichen zu können.

4.7.2 Temperaturabhängigkeit der Interpulszeit

Wie bereits in einem vorhergehenden Kapitel gezeigt (4.4.1), ist die optimale Interpulszeit, das heißt die Interpulszeit, die die höchste Signalintensität liefert, unterschiedlich zwischen Glas bei Raumtemperatur und der Glasschmelze bei 1200 °C.

Im folgenden Abschnitt wird untersucht, wie sich die Erhöhung der Proben temperatur auf die Signalverstärkung bei der Verwendung von Doppelpulsexperimenten auswirkt. So soll einerseits herausgefunden werden, welche IPD bei anderen Temperaturen optimal ist, andererseits könnte diese Untersuchungen Hinweise auf beteiligte Mechanismen der Verstärkung liefern.

4 Ergebnisse

Die Messungen wurden mit dem gleichen Aufbau wie in Teil 4.7.1 durchgeführt. Die Pulsenergie der Laser war je 200 mJ, so dass die Einzelpuls-Messungen eine Pulsenergie von 400 mJ hatten.

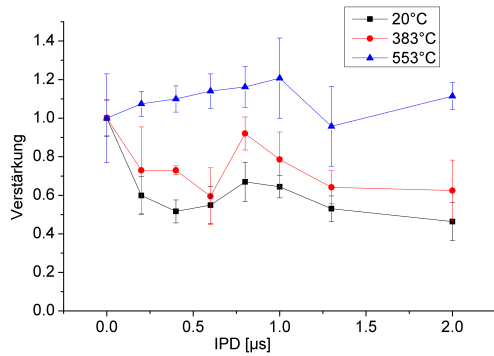


Abbildung 4.66: Signalverstärkung der Linie Mn(I) 403.076 nm durch Doppelpuls bei Raumtemperatur bis 550 °C

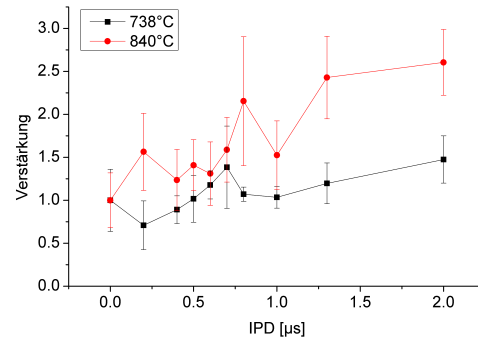


Abbildung 4.67: DP-Verstärkung der Linie Mn(I) 403.076 nm bei 740 °C und 840 °C

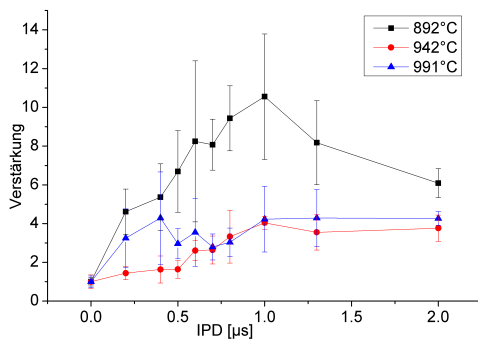


Abbildung 4.68: DP-Verstärkung der Linie Mn(I) 403.076 nm bei 890 °C bis 990 °C

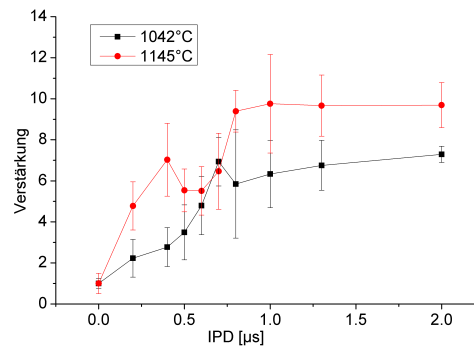


Abbildung 4.69: DP-Verstärkung der Linie Mn(I) 403.076 nm bei 1040 °C und 1145 °C

Die Abbildungen 4.66 bis 4.69 zeigen die Signalverstärkung durch Doppelpuls bei verschiedenen Temperaturen. Die Messungen bei den Temperaturen 20 °C (Abb. 4.66, schwarz) und 1145 °C (Abb. 4.69, rot) zeigen lokale Maxima bei 0.8 μ s beziehungsweise 0.4 μ s und bestätigen damit die den beobachteten Unterschied zwischen festem und flüssigem Glas in Teil 4.4.1. Es ist sichtbar, dass die Verstärkung mit steigender Temperatur zunimmt, was sich ebenfalls mit den Ergebnissen aus Teil 4.4.1 deckt.

Diese Messungen zeigen jedoch die höchste Verstärkung bei flüssigem Glas bei hohen IPDs von größer als 0.8 μ s. Die Messungen der dazwischen liegenden Temperaturen zeigen ebenfalls, dass die Vorgänge beim Doppelpulsplasma auf Glas kompliziert sind. Zudem sind die Messungen mit hohen Messunsicherheiten behaftet.

4 Ergebnisse

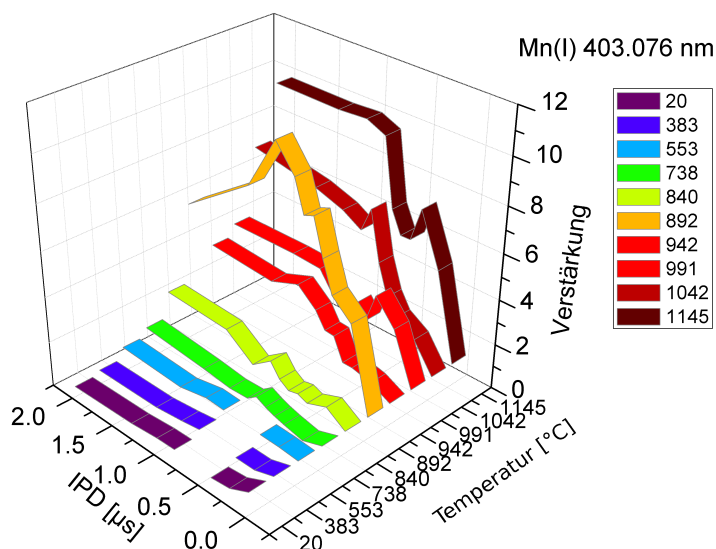


Abbildung 4.70: Plot der Signalverstärkung nach Interpulszeit und Temperatur

Abb. 4.70 zeigt die Signalverstärkung der Linie Mn(I) 403.076 nm bei verschiedenen Temperaturen. Man kann erkennen, dass die Verstärkung mit steigender Temperatur exponentiell zunimmt. Eine Ausnahme bilden die Messungen bei der Temperatur 892 °C. Der Verlauf ist bei allen betrachteten Linien gleich, sie unterscheiden sich aber in ihren höchsten Verstärkungsfaktoren. So beträgt die Verstärkung der Linie Mn(I) 401.81 nm bei 1145 °C und IPD = 1 µs nur etwa 2.

Weiterhin wird mit steigender Temperatur die Verstärkung bei allen IPDs größer. Dies könnte darauf hindeuten, dass der erste Laserpuls die Oberfläche verändert, mechanisch oder chemisch, was die Plasmabildungsschwelle für den zweiten Puls senkt. Je höher die Temperatur und je niedriger die Viskosität, desto schneller können diese Defekte wieder verschwinden.

Im Gegensatz zu festen Proben, bei denen diese Veränderungen stabil sind, können sie in Schmelzen durch Konvektionsprozesse ausgeglichen werden. Daher ist es bei Schmelzen besonders nützlich, den zweiten Laserpuls nach einer Zeit einzustrahlen, die auf der Zeitskala solcher Fließprozesse liegt. In dieser Arbeit wurde mit einer Repetitionsrate von 10 Hz gearbeitet, zwischen zwei Laserpulsen vergingen im Einzelpuls-experiment also 100 ms. Diese Zeit reicht für das Glas ab einer bestimmten Viskosität aus, Defekte zu kompensieren. Bei den Doppelpuls-experimenten lagen zwischen den beiden Laserpulsen nur wenige µs, die für diese Wiederherstellung der Probe nicht ausreichen. Doppelpuls-experimente führen somit besonders bei flüssigen Proben zu hohen Verstärkungen des beobachteten Signals.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die LIBS-Gesamtintensität von Glas mit steigender Temperatur sinkt. Am stärksten ist der Abfall im Schmelzbereich zwischen T_g und T_m . Die Gründe für das Absinken liegen einerseits an der steigenden Plasmabildungsschwelle, andererseits bilden sich Risse und Defekte an der Oberfläche mit

4 Ergebnisse

steigender Temperatur schneller wieder zurück, die eine Absorption des Laserstrahls erleichtern.

Am Schmelzpunkt konnte zudem eine starke Zunahme der Reflektivität beobachtet werden. Die Doppelpuls-Experimente an Glas ergaben steigende DP-Verstärkungen bei höherer Temperatur.

Es konnte gezeigt werden, dass die Temperatur einen starken Einfluss auf die LIBS-Messung von Glas hat. Die Zusammenhänge zwischen den sich ändernden physikalischen Eigenschaften und ihren Einfluss auf die Messung sind vielfältig und komplex und konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht erschöpfend ausgeleuchtet werden. Es besteht daher in diesem Bereich noch viel Forschungsbedarf, da die Temperatur in vielen Prozessen eine wichtige Rolle spielt.

4.8 Messungen am elektrischen Lichtbogenofen

Die Messbedingungen in der industriellen Umgebung eines Lichtbogenofens unterscheiden sich stark von denen im Labor. Die deutlich höheren Temperaturen der Proben im Lichtbogenofen erfordern einen größeren Abstand der optischen Komponenten von der Probe und beeinflussen auch die Messungen stärker. Die optischen Komponenten und Geräte müssen sich den vorhandenen Gegebenheiten anpassen, wodurch sich für den Messaufbau weniger Freiheitsgrade ergeben. Auch die Staubbelastung der Umgebung ist sehr viel höher und damit die Gefahr für optische Komponenten, insbesondere die, die der Laserstrahlung ausgesetzt werden.

All diesen Gegebenheiten muss der Messaufbau Rechnung tragen. Auf ihn soll daher zuerst detaillierter eingegangen werden. Die Anordnung der optischen Komponenten, die den Laserstrahl vom Messwagen durch die Öffnung im Ofendeckel bis zur Oberfläche der Schmelze bringen wird beschrieben, sowie die Optik zur Kollektion des Plasmalichtes durch einen Planspiegel und das Teleskop.

Bevor Reduktionsprozesse im Lichtbogenofen verfolgt werden, soll zunächst die analytische Leistungsfähigkeit des Systems an kalten Proben ermittelt werden.

Die eigentlichen Schmelzversuche im Lichtbogenofen teilen sich in zwei Teile ein, in die Reduktionsversuche mit Mangan und mit Chrom. Zuerst wurde einer Schlackemischung schrittweise Manganoxid beigemischt, welches anschließend mit Kohlenstoff in Schritten wieder reduziert und abgeschieden werden sollte, im Anschluss wurde in gleicher Weise mit Chromoxid verfahren.

Es wurden außerdem verschiedene Reduktionsmittel getestet und auch mehrere Methoden, das Reduktionsmittel in die Schmelze zu bringen. Zum Schluss wird die Möglichkeit diskutiert, die Emissionen der zum Heizen verwendeten namensgebenden Lichtbögen selbst zur Bestimmung der Zusammensetzung der Schmelze zu verwenden.

4.8.1 Messaufbau am Lichtbogenofen

Der elektrische Lichtbogenofen mit den zum Betrieb benötigten Anlagen wie Transformator, Steuerungselektronik, Abluftfilteranlage und die Anlage zum berührungslosen Eintragen von Stoffen (Handling-Anlage) standen in einer großen Halle (*Technikum*). In dieser stehen mehrere andere Öfen, sowie diverse Mühlen und Pressen, was die Umgebung sehr staubig macht.

Der Deckel des Lichtbogenofens hat zwei Öffnungen mit Flanschverbindung, durch die man Material zur Schmelze hinzugeben und die Schmelze rühren kann. Die der Handling-Anlage zugewandte und etwas unzugänglichere Öffnung war gut für die Messung geeignet ohne die notwendige Eingreifbarkeit in den Schmelzprozess zu behindern. Durch diese Öffnung, durch die man die Mitte der Schmelze beobachten kann, wurde sowohl der anregende Laser als auch das Licht des Plasmas hindurchgeführt.

Die Proben, die hauptsächlich untersucht werden sollen, haben mit bis zu 2000 °C sehr hohe Temperaturen. Um Schäden durch spontane Spritzer aus der Schmelze und starke Erwärmung der Komponenten durch Wärmestrahlung zu vermeiden, musste

ein ausreichend großer Abstand zur Probe eingehalten werden. Dies machte eine Sammeloptik notwendig, die das Licht des Plasmas aus einer Entfernung von mehreren Metern kollimieren kann.

Ein Spiegelteleskop ist für diese Anwendung gut geeignet, da Spiegel auch mit großem Durchmesser preiswert hergestellt werden können und gegenüber Linsen keine chromatischen Aberrationen auftreten. Es wurde ein Teleskop der Cassegrain-Bauart gewählt, da es eine kompakte Bauweise hat und die Bauteile auf der optischen Achse liegen, was die Justierung vereinfacht.

Das Teleskop war für den zur Verfügung stehenden Platz zu lang und konnte nicht einfach an ein Aluminiumprofil angehängt werden. Auch war es mit einem Gewicht von ca. 5 kg zu schwer für eine flexible und gleichzeitig stabile Anbringung. Stattdessen wurde am Träger ein Planspiegel angebracht, der das Licht vom Plasma zu der nebenstehenden Handling-Anlage umlenkte, die eine stabile Basis für das Teleskop bot. Auf ihr wurde eine Plattform angebracht, die in der Höhe und Neigung verstellt werden konnte und auf der das Teleskop mit Schrauben befestigt war.

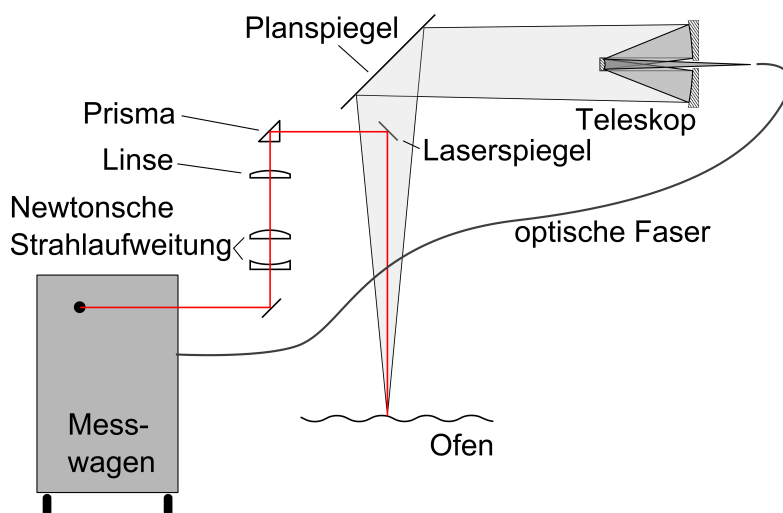


Abbildung 4.71: Schematischer Aufbau am Lichtbogenofen.

Der mobile LIBS-Wagen wurde neben dem Lichtbogenofen und vor der Handling-Anlage installiert. Am Wagen selbst war ein Aluminiumprofil angebracht, auf dem der erste Laserspiegel zur Umlenkung des Laserstrahls befestigt war. Die für die Aufweitung und weitere Umlenkung des Lasers benötigte Optik wurden an einem Profil angebracht, welches an einem Stahlträger der Handling-Anlage befestigt war. An diesem wurden auch die Linsen zur Strahlaufweitung und anschließenden Fokussierung, sowie das Prisma zur vorletzten Umlenkung angebracht.

Die Aufweitung des Laserstrahls erfolgte um den Faktor 2.5 von 6 auf 15 mm Durchmesser mit einer plankonkaven ($f = -50$ mm) und einer plankonvexen ($f = 125$ mm) Linse. Darüber befand sich die Linse zur Fokussierung ($f = 2500$ mm). Nach dem Prisma passierte der Laserstrahl den letzten Laserspiegel, der den Laser durch den Flansch in das Ofeninnere leitete.

4 Ergebnisse

Das Schema des optischen Aufbaus ist in Abb. 4.71 gezeigt. Ein Foto des gesamten Aufbaus am Lichtbogenofen zeigt Abb. 4.72, in Abb. 4.73 sind die Komponenten zur Verdeutlichung noch einmal hervorgehoben und markiert. Der Laserstrahl wurde stets in rechten Winkeln umgelenkt, da der reale Aufbau jedoch dreidimensional ist, kann dies durch die Abbildungen nicht ganz eindeutig wiedergegeben werden.



Abbildung 4.72: Foto des Aufbaus am Lichtbogenofen mit Blick auf den Wagen, den Planspiegel und das Teleskop.

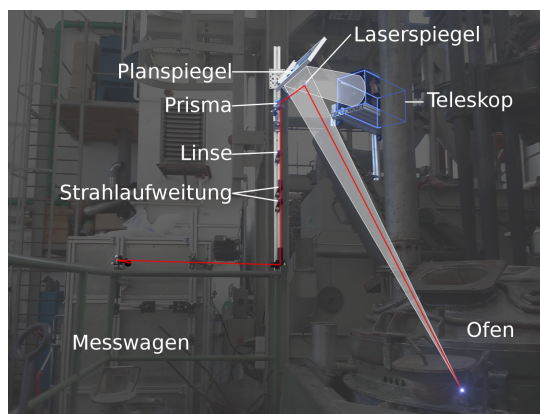


Abbildung 4.73: Hervorhebung der optischen Elemente und Einzeichnung der optischen Wege von Laser (rot) und Plasmalicht (weiß).

Das Plasma befand sich ca. 5 cm von einer der drei Elektroden (Elektrode 1) entfernt. Für die Messung wurde Elektrode 1 soweit angehoben, dass sie keinen Kontakt mehr zur Schmelze hatte. So konnte einerseits ausgeschlossen werden, dass Licht des elektrischen Bogens mit auf die Kamera fällt und damit die Messung verfälscht. Des weiteren konnte so vermieden werden, dass die Schmelze an der Stelle, an der gemessen wurde, durch die unmittelbare Nähe zur Elektrode verändert wurde und damit nicht mehr repräsentativ war. Nach der LIBS-Messung wurde die Elektrode wieder gesenkt.

4.8.2 Kalibrierung und Nachweisgrenzen

Um nun die entwickelten Methoden der Quantifizierung von Flüssigkeiten mittels festen Standards zu testen und die Leistungsfähigkeit des LIBS-Systems mit Teleskop zu ermitteln, wurden feste Glasstandards im Ofen gemessen. Die Standards wurden dafür auf die erstarrte und erkaltete Oberfläche der Schmelze gesetzt, so dass ein realistischer Probenabstand eingehalten wurde.

Wie in Abb. 4.74 bis 4.76 zu erkennen ist, ist die Intensität geringer als bei vorherigen Messungen mit kleinerem Abstand. Durch den größeren Abstand zur Probe war der Raumwinkel, in welchem das Teleskop Plasmalicht sammeln konnte, und damit auch die Menge der Messbaren Intensität, ca. 2 mal kleiner als bei vorherigen Messungen im Laborofen. Die zusätzliche Umlenkung des Lichtes durch den Planspiegel vor dem Teleskop bewirkte eine leichte Verzerrung des Bildes und damit eine schlechtere Abbildung auf der Faser, was die Intensität zusätzlich abschwächte.

4 Ergebnisse

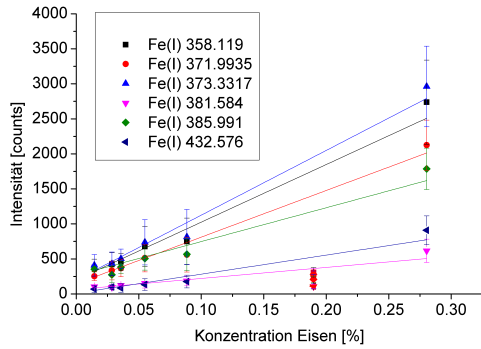


Abbildung 4.74: Kalibriergeraden von verschiedenen Linien des Eisens, gemessen im Lichtbogenofen an festen Glasproben

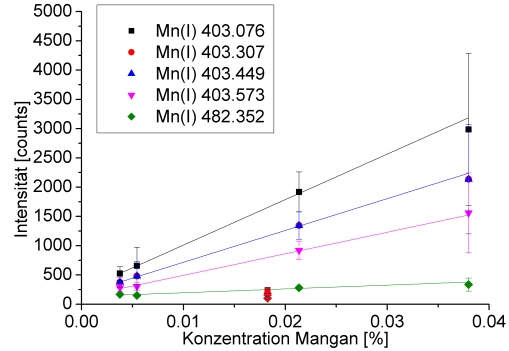


Abbildung 4.75: Kalibriergeraden von Mangan, gemessen im Lichtbogenofen

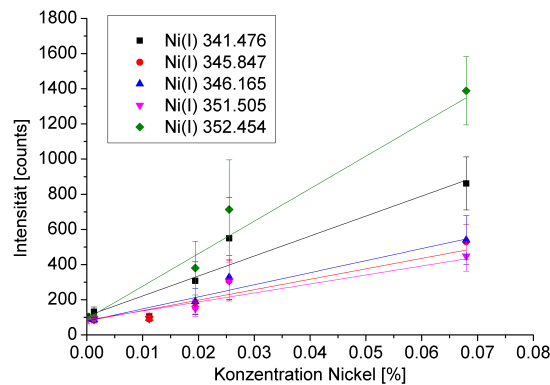


Abbildung 4.76: Kalibriergeraden von Nickel, gemessen im Lichtbogenofen

Der Fokus des Lasers musste mit 2.5 m ebenfalls länger gewählt werden als im Laboraufbau, so dass der Raumwinkel des eingestrahlt Lasers das 0.56-fache betrug. Dies bewirkte, dass die Taille des Laserfokus verlängert war und die Bestrahlungsstärke über eine längere Distanz so hoch war, dass die Häufigkeit von *pre-sparks*, das heißt Plasmabildung oberhalb der Probe, erhöht war.

In Abb. 4.77 sind die erhaltenen Kalibriergeraden gemessen an festen Glasstandards im Lichtbogenofen und im kleinen Laborofen gegenübergestellt. Für die Messung im Lichtbogenofen wurde eine etwa 10-fach geringere Steigung, also Empfindlichkeit erhalten.

Trotz erschwelter Messbedingungen konnten Nachweisgrenzen im ppm-Bereich erreicht werden (siehe Tabelle 4.8), welche für die Messung von Recycling-Schlacken ausreichend sind. Zink konnte nicht nachgewiesen werden.

4 Ergebnisse

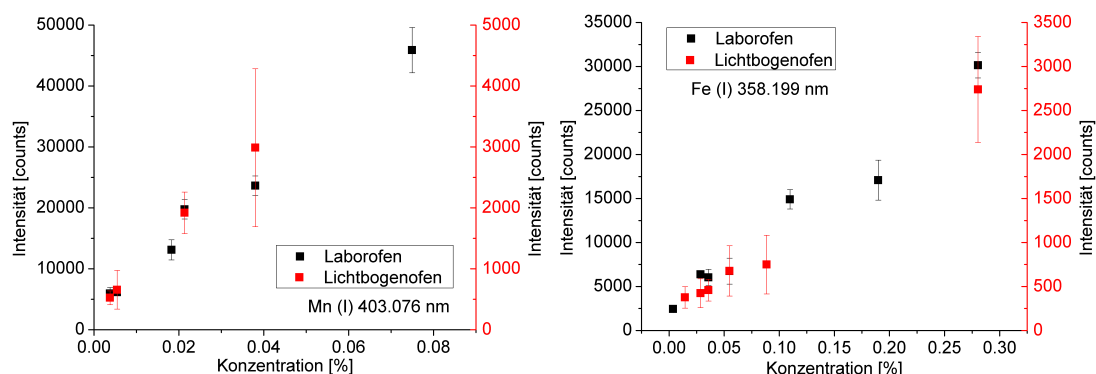


Abbildung 4.77: Vergleich zwischen den Kalibriergeraden von Mn (I) 403.076 nm (links) und Fe (I) 358.119 nm (rechts) gemessen im Lichtbogenofen (rot) und im kleineren Laborofen (schwarz).

4.8.3 Online-Messungen während der Schmelze im Lichtbogenofen

Rückgewinnung von Mangan

Als erste Reaktion, die im Lichtbogenofen durch LIBS verfolgt werden sollte, wurde die Reduktion von Manganoxid ausgewählt. Manganoxidhaltige Abfallstoffe treten beispielsweise bei der Entsorgung von Batterien auf.

Um eine Schmelze mit einer verhältnismäßig geringen Probenmenge durchzuführen und die genaue Kontrolle über die in der Schmelze enthaltenen Stoffe zu haben, wurde in den Ofenraum eine zylinderförmige Graphitform mit dem Durchmesser 50 cm eingebettet, in dem das Material geschmolzen wurde. In die Form wurden 90 kg der Grundmischung vorgelegt, die aus Calciumoxid und Aluminiumoxid im ungefähren Verhältnis 35 zu 65 Teile bestand und zum Teil aus früheren Schmelzversuchen entnommen wurde. In die geschmolzene Grundmischung wurden 4 Mal 1 kg MnO_2 zugegeben. Anschließend wurden zwei Mal 144 g und einmal 288 g Kohlenstoff hinzugegeben, um das Mangan stufenweise zu reduzieren. Nach jeder Materialzugabe wurde die Schmelze gut gerührt und eine Löffelprobe für Vergleichsmessungen entnommen. Nach jeder Löffelprobe wurde die Elektrode 1 angehoben und die LIBS-Messung durchgeführt.

In Tabelle 4.9 sind die zugeführten Stoffe und Mengen dargestellt. Aus den Mengen der vorgelegten Grundmischung und des zugegebenen Manganoxids kann man die Konzentration von Mangan in der Schmelze berechnen.

Abbildungen 4.78 und 4.79 zeigen die LIBS-Signale, die im Verlauf der Schmelze gemessen wurden. Die Signalintensität (Abb. 4.78) weist deutliche Abweichungen von der erwarteten Linearität auf, der Trend der Messpunkte ist aber linear mit einer hohen Standardabweichung.

Die Streuung des Signals kann mit der weiten Fokussierung des Lasers von 2.5 m erklärt werden, wodurch die Energiedichte des Lasers im Fokus geringer ist als bei der stärkeren Fokussierung in den vorherigen Messungen an kleineren Öfen. Die durch den

Tabelle 4.8: Nachweisgrenzen des LIBS-Systems am Lichtbogenofen unter Verwendung der Linienhöhen, gemessen mit dotierten Glasstandards

Elementlinie	Nachweisgrenze Feststoff [ppm]	Obere Grenze des kalibrierten Bereichs [%]
Fe(I) 358.119	131	0.28
Fe(I) 373.3317	132	0.28
Fe(I) 432.576	438	0.28
Mn(I) 403.076	17	0.038
Mn(I) 403.449	27	0.038
Mn(I) 482.352	148	0.038
Ni(I) 341.476	107	0.068
Ni(I) 351.505	223	0.068
Ni(I) 352.454	65	0.068

weiten Fokus und der hohen Staub- und Rauchentwicklung im Ofenraum entstandenen Pre-sparks, welche die Intensität des Laserstrahls abschirmen, tragen ebenfalls zu Intensitätsschwankungen bei. Hinzu kommt, dass die Mischung aus CaO und Al₂O₃ farblos ist. Die zugesetzten Manganionen haben in oxidischer Matrix nur eine Absorptionsbande bei 460 nm und sind bei 1 µm transparent [154]. Dies führt dazu, dass die Probe das Laserlichtes nur schwach absorbiert.

Die Streuung der Intensität kann jedoch durch die beschriebene Normierung auf eine Linie der Matrix ausgeglichen werden (siehe Teil 4.1). Die normierte Intensität zeigt während der ersten fünf Messungen wie zu erwarten einen linearen Anstieg (Abb. 4.79) durch die Zugabe von 4 Mal 1 kg MnO₂. Somit kann dieser Teil der Messungen als Kalibrierung für Mangan im benötigten Konzentrationsbereich verwendet werden. Abb. 4.80 zeigt Kalibriergeraden, die im Bereich von 0.73 % bis 2.4 % linear sind. Die Standardabweichung fällt hier geringer aus als bei der reinen Intensität.

Beim 6. Messpunkt steigt die normierte Intensität weiter an, fällt bei Messung 7 leicht ab und zeigt beim 8. Messpunkt einen starken Anstieg. Hier wurden zwei Mal 144 g und ein Mal 288 g Kohlenstoff zugegeben. Der Mangangehalt der Schmelze müsste also entweder konstant geblieben sein, wenn der gesamte Kohlenstoff durch die Luft oxidiert wurde, oder er müsste gesunken sein, wenn sich reduziertes Mangan am Boden der Schmelze abgeschieden hätte.

Ein Grund warum das LIBS-Signal dennoch angestiegen ist, könnte die zu hoch gestiegene Temperatur der Schmelze sein. Die kontinuierliche Energiezufuhr durch die Elektroden und die Zugabe von Kohlenstoff, der oxidiert wurde, führte zu einer starken Erhitzung der Schmelze (>1800 °C). Die hohe Temperatur führt zu veränderten Materialeigenschaften, wie beispielsweise einem erhöhten Dampfdruck und verringerter Viskosität und beeinflusst damit die LIBS-Messungen.

Das Verhalten der Intensität und des Intensitätsverhältnisses konnte in einem solch hohen Temperaturbereich nicht untersucht werden, da sie von keinem anderen der ver-

4 Ergebnisse

Tabelle 4.9: Stoffzugaben während der Schmelze und die daraus berechnete Konzentration von Mangan

	Löffelprobe Nummer	Zugabe Matrix [kg]	Zugabe MnO ₂ [kg]	Zugabe Kohlenstoff [g]	Konzentration Mn [%]
1	LO 2667	90	0	0	0
2	LO 2668	4	1	0	0.67
3	LO 2669	2	1	0	1.29
4	LO 2670	2	1	0	1.88
5	LO 2671	2	1	0	2.4
6	LO 2672	1	0	144	Red.
7	LO 2673	1	0	144	Red.
8	LO 2674	2	0	288	Red.

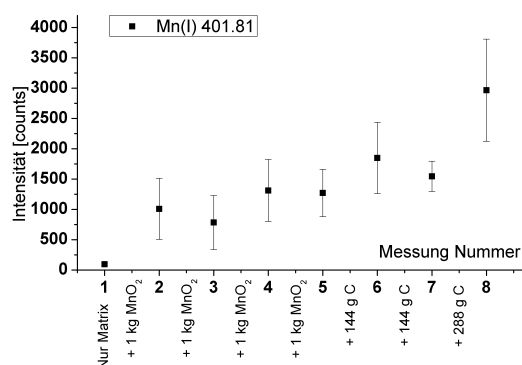


Abbildung 4.78: Verlauf der Signalintensität der Linie Mn(I) 401.81 nm während der Schmelze

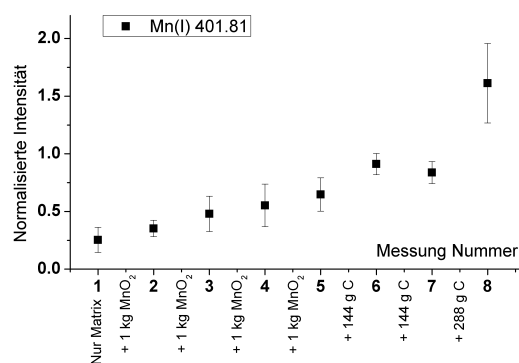


Abbildung 4.79: Verlauf der auf Ca(I) 429.899 nm normierten Intensität der Linie Mn(I) 401.81 nm während der Schmelze

wendeten Öfen erreicht werden konnte. Daher können die Messpunkte der letzten drei Messungen nicht quantitativ ausgewertet werden. Die hohe Temperatur führte auch dazu, dass die Schmelze kurz nach dem 8. Messpunkt abgebrochen werden musste, da die Kühlung des Ofens nicht ausgereicht hätte und der Abluftfilter zu heiß wurden.

Anhand der Werte kann jedoch abgeschätzt werden, dass der Mangangehalt in der Schmelze nicht stark gesunken ist, was durch die unverändert tiefe Farbe der Löffelproben bestätigt wurde. Dies lässt darauf schließen, dass nur eine sehr geringe Menge des Manganoxids reduziert wurde und sedimentiert ist.

Um Temperatureffekte und Beeinflussung durch die Atmosphäre über der Probe bei den LIBS-Messungen ausschließen zu können, wurden die entnommenen Löffelproben im erkalteten Zustand mit LIBS und der portablen RFA erneut gemessen. Die Messwerte sind in Abb. 4.81 dargestellt. Nach dem linearen Anstieg der Konzentration bis

4 Ergebnisse

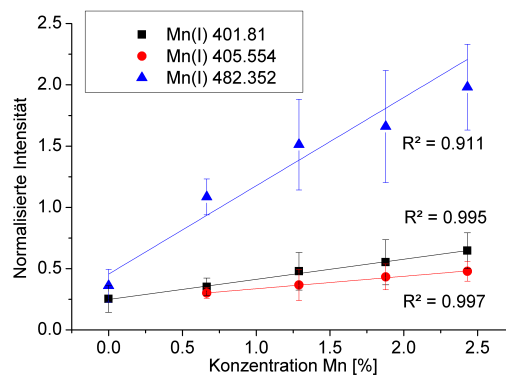


Abbildung 4.80: Kalibrierkurven von drei Mangan-Linien

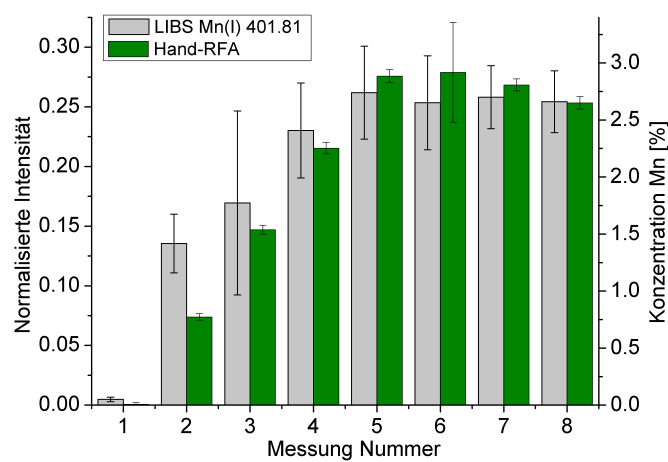


Abbildung 4.81: LIBS-Messung der erstarrten, erkalteten Löffelproben (grau) im Vergleich zu den Ergebnissen der portablen RFA (grün)

Probe 5 bleibt die Konzentration laut der LIBS-Messung gleich, laut RFA sinkt sie von $2.89 \pm 0.06 \%$ auf $2.65 \pm 0.05 \%$ leicht ab.

Hier wird ersichtlich, dass nur sehr wenig des Manganoxids reduziert wurde. Die Erklärung dafür ist, dass der Kohlenstoff aufgrund seiner geringen Dichte auf der Schmelze aufgeschwommen ist und vom Luftsauerstoff zu Kohlenstoffmonoxid verbrannt wurde. Somit stand er nicht mehr für die Reduktion des Mangans zur Verfügung.

Es konnte aber der Beweis erbracht werden, dass LIBS für eine quantitative Elementanalytik im Lichtbogenofen geeignet ist. Die schrittweise Zugabe von Manganoxid zur Schmelze zeigte sich in einem linearen Anstieg des Mangansignals. Eine Reduktion konnte in diesem Experiment nicht beobachtet werden. Das Mangansignal stieg stattdessen an, da die Temperatur der Probe zu stark angestiegen war. Daraus konnte geschlossen werden, dass der Mangangehalt in der Probe nicht bedeutend gesunken

ist und kaum Reduktion stattgefunden hat. Die Resultate zeigten auch, dass aus den mit LIBS gewonnenen Erkenntnissen die technischen Schritte des Reduktionsprozesses optimiert werden können.

Reduktion durch Einblasen des Kohlenstoffs durch ein Rohr

Im nächsten Versuch wurde die gleiche Schmelze verwendet und verschiedene Möglichkeiten der Einbringung des Reduktionsmittels zu testen. Um den Kohlenstoff ohne Kontakt zur Luft in die Schmelze zu bringen, wurde ein Rohr eingesetzt, welches aus Stahl bestand und an dessen oberen Ende sich ein Behälter für den Kohlenstoff und ein Gasanschluss befand.

Der schematische Aufbau des Rohrs ist in Abb. 4.82 gezeigt. Abb. 4.83 zeigt die Handhabung der Vorrichtung. Der Kunststoffbehälter wird mit Petrolkoks gefüllt und an das Ende des Rohrs geschraubt. Zum Einblasen wird der Gasanschluss mit einer Argonflasche verbunden und ein geringer Überdruck in der Kunststoffflasche angelegt, um den Kohlenstoff heraus zu drücken.

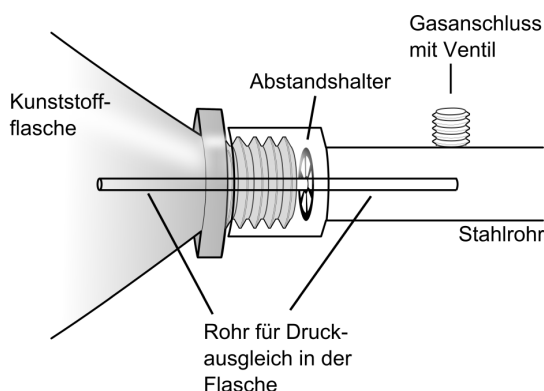


Abbildung 4.82: Schema des Rohrs zum Einblasen von Petrolkoks mit Argon



Abbildung 4.83: Foto des Einblasvorgangs

Das Ziel war, den Kohlenstoff mit Argon unter die Oberfläche der Schmelze zu blasen und so die Kontaktfläche zu vergrößern. In Tabelle 4.10 ist die Beschreibung der Stoffzugaben bei den jeweiligen Messungen aufgeführt. Vor Beginn der eigentlichen Reduktionsversuche wurde ein Kilogramm MnO_2 zur Schmelze gegeben um den Mangangehalt noch etwas zu erhöhen.

Im zweiten Schritt wurden 150 g Kohlenstoff in den Behälter des Einblasrohrs gefüllt und mit Hilfe von Argon in die Schmelze eingeblasen. Der kleine Durchmesser an der Anbringung des Druckausgleichsröhrchens erlaubte jedoch, dass nur kleine Mengen an Petrolkoks passieren konnten. Daher war die Masse des eingebrachten Kohlenstoffs wahrscheinlich unter 50 g.

Da nur wenig Petrolkoks durch das Rohr passieren konnte, wurde bei den nächsten zwei Versuchen 150 g Kohlenstoff vollständig zur Schmelze gegeben und mit dem Rohr für einige Minuten ein Argonstrom über die Eintragstelle gegeben, um die sofortige

4 Ergebnisse

Tabelle 4.10: Stoffzugaben während der Schmelze

Messung	Zugaben
1	Zugabe von 1 kg MnO_2
2	Mit Rohr Kohlenstoff eingeblasen, wenig C
3	150 g C händisch zugegeben, mit Ar-Strom bedeckt
4	150 g C händisch zugegeben, mit Ar-Strom bedeckt
5	Einsatz des Rohrs, Auswaage Kohlenstoff: 40g

tige Oxidation an Luft zu verhindern und die Schmelze besser zu durchmischen. Das eingebrachte Argon konnte jedoch nicht den gesamten Ofenraum ausfüllen.

Vor Messung 5 wurde der Kohlenstoff wieder mit dem Rohr eingeblasen. Laut der Auswaage des Behälters wurden jedoch nur 40 g Kohlenstoff in die Schmelze gebracht. Durch den geringen Kohlenstoffdurchsatz musste das Stahlrohr lange in der Schmelze verharren, was zum Abschmelzen des Rohrs führte. Nach Messung 5 war das Rohr zu kurz, um das Experiment fortzuführen.

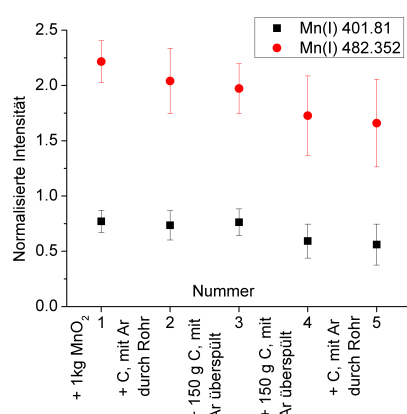


Abbildung 4.84: Verlauf des normierten LIBS-Signals während der Schmelze

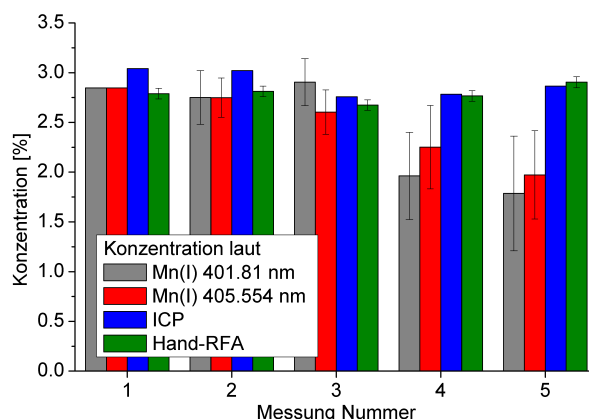


Abbildung 4.85: Vergleich der durch verschiedene Methoden erhaltenen Konzentrationen von Mangan

Abb. 4.84 zeigt den Verlauf des LIBS-Signals während der Schmelze. Es ist ein leichter, konstanter Abfall des Mangan-Signals zu erkennen. Gleichzeitig steigt die Standardabweichung der Messungen.

Geht man davon aus, dass die Konzentration des Mangans bei den vorhergehenden Reduktionsversuchen mit Kohlenstoff ohne Einblasen nahezu gleich geblieben ist, so liegt der Mangan Gehalt am ersten Messpunkt dieser Messreihe bei 2.85 %. Mit Hilfe

4 Ergebnisse

der Kalibrierung aus den vorherigen Messpunkten konnte die Konzentration des Mangans während der zweiten Schmelze berechnet werden. Abb. 4.85 zeigt den Verlauf der errechneten Konzentrationen (graue und rote Balken).

Die mit LIBS errechnete Konzentration sinkt von 2.85 % auf 1.87 %, was jedoch deutlich unter der angestrebten Konzentration von unter 1 % blieb, damit wäre der Mangangehalt der Schmelze um 35.2 % gesunken.

Die hohen Standardabweichungen von 8 bis 24 % lassen diesen Abfall jedoch nicht ganz so deutlich ausfallen. Zudem hat der Abfall des Mangansignals keine erkennbare Entsprechung bei der Menge der Zugabe des Reduktionsmittels. Daraus kann man schließen, dass der von außen eingebrachte Kohlenstoff kaum zur Reduktion und Separation des Mangans beigetragen hat. Der langsame Abfall des Mangangehalts wurde wahrscheinlich durch die Reduktionswirkung der Tiegelwände und der Elektroden oder das Verdampfen des Manganoxids hervorgerufen.

In Abb. 4.85 sind die Konzentrationen der Referenzmethoden ICP-OES und portabler RFA den mittels LIBS errechneten Werten gegenübergestellt. Die ICP-Messungen der Löffelproben ergaben einen leichten Abfall der Mangankonzentration von 3.04 % auf 2.87 % und liegen konstant etwas höher als die mit LIBS bestimmten Werte. Der ICP zufolge wäre der Gehalt an Mangan daher nur um 5.8 % verringert worden. Die Werte der Vergleichsmessungen mittels portabler RFA ergaben keine signifikante Änderung der Mangankonzentration.

Die geringeren Mangankonzentrationen, die im Verlauf des Experiments durch LIBS erhalten wurden, können durch einen Konzentrationsunterschied zwischen der Oberfläche und dem Volumen der Schmelze erklärt werden. Nach Messung zwei und drei wurde der Kohlenstoff auf die Oberfläche der Schmelze gegeben und mit Argon überspült. Auch wenn möglicherweise erneut ein Teil des Kohlenstoffs durch Luft oxidiert wurde, so scheint doch etwas des Mangans reduziert worden und herabgesunken zu sein. Durch das Aufschwimmen des Petrolkoks war die Reduktion und Separation nur an der Oberfläche der Schmelze messbar. Bezogen auf das gesamte Schmelzvolumen wurde jedoch keine signifikante Menge Mangan aus der Schmelze entfernt, wie anhand der Referenzmessungen abzulesen ist. Dies kann auch an Reoxidation des Mangans mit dem Luftsauerstoff der Ofenatmosphäre gelegen haben, welcher bei leicht oxidierbaren Metallen ein Problem darstellen kann.

Während der Reduktionsversuche mit einem Rohr zum Einblasen des Kohlenstoffs wurde mit LIBS ein leichter Abfall des Mangansignals beobachtet. Die Untersuchungen anhand der Löffelproben ergaben jedoch keinen signifikanten Abfall der Mangankonzentration. Dies deckte sich mit den Beobachtungen, dass nur sehr wenig Kohlenstoff das Rohr passiert hatte. Hieraus kann man schließen, dass nur wenig Mangan an der Oberfläche reduziert wurde. Die Vorrichtung zum Einblasen von Petrolkoks muss also noch weiter verbessert werden. Weiterhin sollte bei *online*-Messungen darauf geachtet werden, dass kein Konzentrationsunterschied zwischen Oberfläche und Volumen der Schmelze besteht, da sonst die LIBS-Messungen nicht die Konzentration der gesamten Schmelze wiedergeben.

Rückgewinnung von Chrom

Um außer Mangan noch die Messung ein weiteren Metalls im Lichtbogenofen zu untersuchen, wurde die Schmelze mit einem getrockneten Schleifschlamm versetzt, der 85 % Chrom(III)oxid enthielt. Er fällt bei der Produktion von Feuerfestmaterialien an.

Hierfür wurde zu der im Ofen befindlichen Schmelze 3 Mal je 2 kg Schleifschlamm gegeben, um das Chrom anschließend mit Kohlenstoff und einer Aluminium-Legierung zu reduzieren.

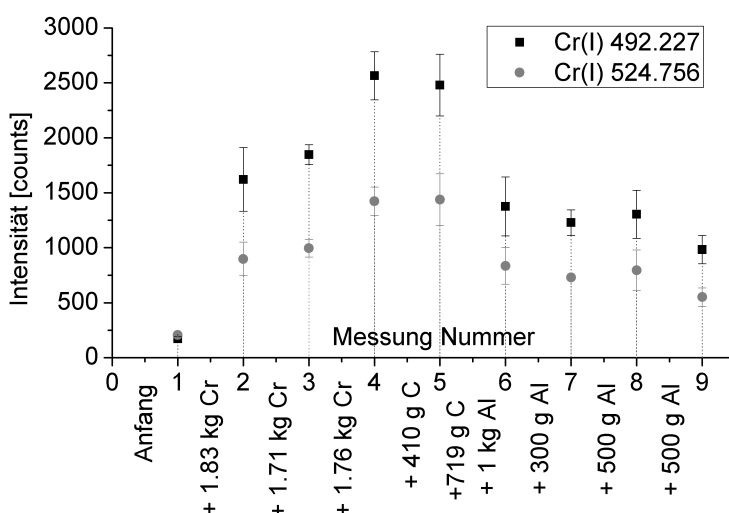


Abbildung 4.86: Verlauf der Signale von Cr(I) 492.227 und 524.756 nm während der Schmelze.

In Abb. 4.86 ist die Entwicklung der Intensität nach den Messpunkten aufgetragen. Hier wird die nicht-normierte Intensität verwendet, da die Schmelze undurchsichtig und das Plasma sehr stabil war.

Während der ersten vier Messungen steigt das Chrom-Signal linear an. Dies kann leicht auf die drei Chromoxidzugaben zurückgeführt werden, die in dieser Zeit stattfanden.

Von Messung 4 zu 5 sinkt das Chrom-Signal nicht signifikant, betrachtet man die Linie Cr(I) 524.756 nm, so bleibt es sogar konstant. Nach Messung 4 wurden 410 g Petrolkoks zur Schmelze gegeben. Das Konstante LIBS-Signals lässt vermuten, dass auch hier der größte Teil des Kohlenstoffs auf der Oberfläche der Schmelze aufschwamm, durch den Luftsauerstoff oxidiert wurde und nicht zur Reduktion von Chrom beitragen konnte.

Von Messung 5 zu 6 sinkt das Signal um ca. 56 % in Bezug zum Messwert bei Punkt 4. Vor dieser Messung wurden insgesamt zwei mal 410 g Kohlenstoff und 1 kg Aluminium zur Schmelze gegeben. Das starke Absinken des LIBS-Signals deutet darauf hin, dass die Reduktion und anschließende Sedimentation des Chromoxids stattgefunden hat.

4 Ergebnisse

Von Messung 6 bis 9 sinkt die Signalintensität leicht und näherungsweise linear ab. Hier wurden erst 300, dann zwei mal 500 g Aluminium hinzugegeben. Die unterschiedlichen Zugaben haben keine Entsprechung im Verlauf der LIBS-Intensität. Dies lässt darauf schließen, dass das Reduktionsmittel Aluminium teilweise an der Luft verbrannt oder selbst im metallischen Zustand sedimentiert ist und so nicht vollständig für die Reduktion von Chrom verfügbar war. Andererseits könnte aber auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion das Absinken der Chromkonzentration begrenzt haben.

Um die Chrom-Konzentration in der Schmelze bestimmen zu können, wurde aus den ersten vier Messpunkten eine Kalibrierung erstellt. Der Ansatz, die Flüssigkeit durch feste Standards zu kalibrieren, kann hier nicht verwendet werden, da die Temperatur der Schmelze zu hoch für den Laborofen war und die Veränderung der LIBS-Intensität nicht auf diese hohe Temperatur extrapoliert werden kann.

Anhand der Masse, die sich bereits im Ofen befand und den Einwaagen der Materialzugaben wurde die Konzentration in der Schmelze berechnet. Abb. 4.88 zeigt den Verlauf der berechneten Konzentration. Es wurde der Mittelwert aus 28 Chromlinien verwendet, die während der ersten vier Messungen ein Bestimmtheitsmaß (R^2) von größer als 0.9 hatten.

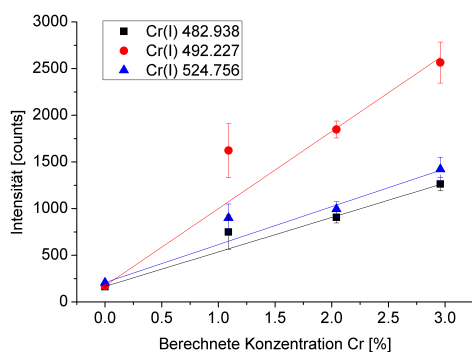


Abbildung 4.87: Kalibriergeraden dreier Cr-Linien

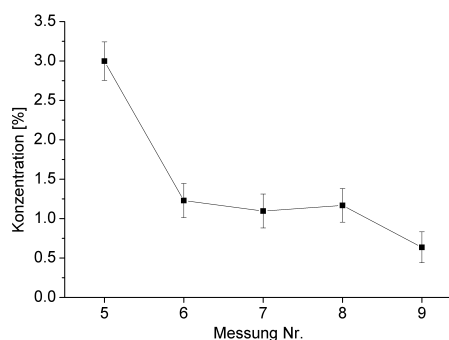


Abbildung 4.88: Verlauf der Konzentration während der Reduktion. Die Werte wurden mit den Messwerten von LIBS berechnet.

Ausgehend von 3 % bei Messung 5 sinkt die Konzentration auf 1.2 %, bleibt dann bis Messung 8 ungefähr konstant und sinkt am Ende auf 0.64 % ab.

Zur Überprüfung der Konzentrations-Ergebnisse durch LIBS wurden die entnommenen Löffelproben mittels ICP-OES und portabler RFA gemessen. Die Ergebnisse dieser Referenzmessungen sind in Abb. 4.89 den LIBS-Ergebnissen gegenübergestellt.

Zunächst fällt auf, dass die Konzentrationen der Referenz-Methoden systematisch höhere Chrom-Werte ergeben, als es laut Einwaage eigentlich sein können. Dies kann einerseits an der unvollständigen Durchmischung der Schmelze liegen, denn die Materialzugaben und Löffelproben erfolgen in der Mitte des Schmelzbades. Zudem ist die Angabe über die Masse der Ausgangsschmelze mit einer hohen Unsicherheit behaftet,

4 Ergebnisse

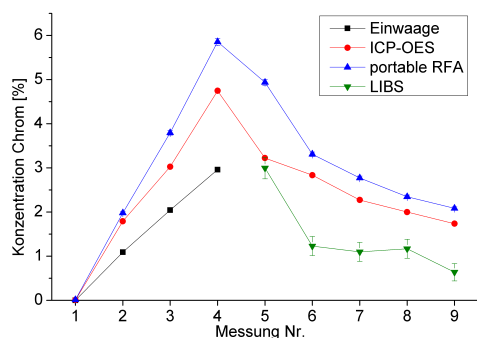


Abbildung 4.89: Vergleich der Chromkonzentration im Verlauf der Schmelze gemessen mit LIBS (grüne Dreiecke) und Referenzmethoden.

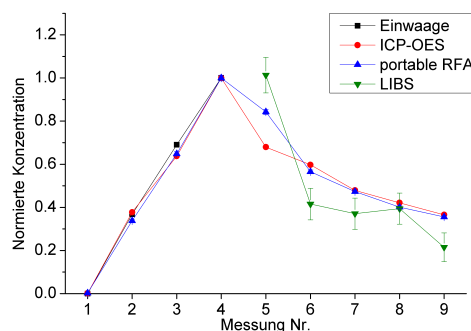


Abbildung 4.90: Vergleich der normierten Konzentrationen

da sie aus zwei vorhergehenden Schmelzen stammt und die Zugaben nicht Grammgenau erfolgen konnten.

Die Ergebnisse der ICP-OES können andererseits zudem durch einen unvollständigen Aufschluss vor der Analyse verfälscht sein. Der relative Verlauf der Konzentration kann jedoch den Werten entnommen werden, da ein möglicher systematischer Fehler beim Aufschluss sich auf alle Messwerte gleich auswirken würde.

Die Ergebnisse der portablen RFA sind nur semiquantitativ, da sie nicht auf diese exakte Matrix kalibriert werden konnten. Daher sind diese Werte möglicherweise mit einem systematischen Fehler behaftet. Die Verhältnisse innerhalb der Messung können jedoch auch für diese Experiment ausgewertet werden.

Um die systematischen Fehler auszugleichen und die Konzentrationsverläufe besser vergleichen zu können, wurden die Konzentrationen aller Methoden bei Messung 4 auf 1 normiert und in Abb. 4.90 zusammen dargestellt. Hier ist erkennbar, dass die Übereinstimmung zwischen LIBS und den Referenzmethoden sehr gut ist, insbesondere, wenn man die hohe Inhomogenität der Schmelze und die schwierigen experimentellen Bedingungen bedenkt (Vergleich auch Abb. 3.4).

Die Referenzmethoden bestätigen den linearen Anstieg von Messung 1 bis 4. Sie zeigen einen Abfall der Cr-Konzentration nach der Zugabe von 410 g C (Messung 4 zu 5), der von LIBS nicht gemessen wurde. Am Punkt 5 ist aber auch die größte Abweichung aller Methoden untereinander zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass entweder die Inhomogenität der Schmelze an diesem Punkt sehr hoch war, oder sich die Chrom-Konzentration schnell änderte, denn die LIBS-Messungen und Entnahme der Löffelproben wurden nicht zeitgleich durchgeführt.

Beide Referenzmethoden zeigen den starken Konzentrationsabfall von Messung 5 zu 6 ebenfalls, aber in geringerem Maße. Da LIBS nur an der Oberfläche gemessen hat, kann man schlussfolgern, dass die Chromkonzentration an der Oberfläche schneller gesunken ist als im Volumen.

4 Ergebnisse

Vor Messpunkt 6 wurde sehr viel Reduktionsmittel gleichzeitig in die Schmelze gegeben. Dies bewirkte, dass sich mehr metallisches Chrom gleichzeitig in der Schmelze befand, welches sich zu Tröpfchen zusammen lagern konnte und damit die Abtrennung der metallischen Phase beschleunigte. Durch die Viskosität der Schmelze sedimentieren die Metalltröpfchen nicht sofort, sondern sinken langsam ab. Das Herabsinken der dichteren Chrom-Partikel bewirkte, dass die lokale Konzentration an der Oberfläche kleiner war als die mittlere Konzentration des Hauptteils der Schmelze. Dies könnte die höhere Diskrepanz zwischen den LIBS-Werten und den Werten der Referenzmethoden erklären.

Von Messung 6 bis 9 zeigen alle Methoden einen konstanten Signalabfall. Die Steigungen sind etwa gleich, bei LIBS endet die Konzentration aber auf einem niedrigeren Niveau als bei den anderen beiden Methoden. Das eben beschriebene langsame Zusammenlagern und Absinken des metallischen Chroms könnte auch hier für eine geringere Chromkonzentration an der Oberfläche gesorgt haben und den Versatz der LIBS-Ergebnisse erklären.

Die Messunsicherheit von LIBS ist generell höher als die der anderen Methoden. Dies liegt zum einen an der Methode selbst [28], zum anderen misst LIBS im Gegensatz zu den Referenzmethoden nur eine kleine Stelle der Probe und wird daher auch stärker von Inhomogenitäten der Schmelze beeinflusst.

Die Unterschiede im Konzentrationsverlauf zwischen LIBS und den Analysen der Löffelproben lassen erkennen, dass LIBS eine andere Sichtweise auf die Vorgänge in der Schmelze bietet. Mit LIBS wird die Oberfläche analysiert, während die Analysen der Löffelproben das Volumen der Schmelze abbilden.

Aus den gemessenen Konzentrationen lässt sich die Masse an Chrom berechnen, die aus der Schmelze entfernt wurde. Wie in Tabelle 4.11 zusammengefasst, wurden laut der LIBS-Messungen am Ende 2800 g Chrom aus der Schmelze entfernt.

Tabelle 4.11: Massenbilanz des Reduktionsversuchs von Chrom

Nr.	Masse Chrom [g]			
	gesamt	Schmelze	entfernt	±
5	3625	3745	-120	305
6	3625	1581	2044	279
7	3625	1414	2211	277
8	3625	1511	2114	276
9	3625	826	2799	255

Die Masse des reduzierten Metalls wurde auch anhand der beiden Referenz-Methoden abgeschätzt, indem ihr relativer Konzentrationsabfall von Messung 4 (höchste Konzentration) auf Messung 9 (Ende) auf die zugegebene Gesamtmasse an Chrom bezogen wurde. Laut beiden Methoden müssten etwa 1300 g reines Chrom wiederzufinden sein.

4 Ergebnisse



Abbildung 4.91: Foto der geborgenen metallischen Phase vom Boden des Tiegels.



Abbildung 4.92: Foto eines Bruchstücks der mineralischen Phase, die sich über der metallischen befand. Es sind noch metallische Einschlüsse zu erkennen.

Nach Abkühlung des Schmelzbades konnte eine metallische Phase vom Boden des Graphittiegels geborgen werden, siehe Abb. 4.91. Sie stellt das Produkt aller Schmelzversuche dar. Da aber kaum Mangan reduziert werden konnte, haben die beiden Versuche mit Mangan vermutlich nur wenig zur metallischen Phase beigetragen.

Das Gewicht der Legierung betrug 1023 g, dieser Wert ist aber als etwas zu niedrig anzusehen, da sich in den Schichten der Mineralphase über der Metallphase noch immer metallische Einschlüsse verschiedener Größen befinden, die nicht alle geborgen werden konnten, wie in Abb. 4.92 zu erkennen ist. Schätzungen zufolge könnten sich noch einige Hundert Gramm Metall als Tröpfchen eingeschlossen in der Schlacke befinden.

Die Zusammensetzung der metallischen Phase wurde mittels portabler Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt und ist in Tabelle 4.12 zusammengefasst. Wie zu erkennen ist, schwanken die Gehalte der Metalle stark, es sind auch verschiedene metallische Phasen erkennbar, die Schichten bildeten. Der hohe Eisengehalt ist durch das Einblasrohr erklärbar, welches sich im vorherigen Versuch in der Schmelze gelöst hatte. Die an manchen Stellen recht hohen Aluminiumgehalte zeigen, dass ein Teil des zugegebenen Aluminiums mit anderen Metallen legiert ist.

Chrom und auch Mangan befinden sich in höherer Konzentration in den Metalleinschlüssen über der Hauptphase, was dafür spricht, dass sie erst im letzten Versuch gebildet wurden. Chrom ist im Vergleich zu Eisen und Aluminium relativ gleichmäßig verteilt. Das deutet darauf hin, dass es recht gleichmäßig reduziert wurde.

Die Gesamtmasse der metallischen Phase und deren Chromgehalt können nicht den gesamten Verbleib des aus der mineralischen Phase entfernten Chroms erklären. Messungen der mineralischen Phase, die sich direkt über der metallischen befand, ergaben, dass die Metall-Einschlüsse in der Schlacke hohe Konzentrationen an Chrom enthalten. Diese Messungen wurden ebenfalls mit der portablen RFA durchgeführt.

4 Ergebnisse

Tabelle 4.12: Zusammensetzung der Metallphase aufgeschlüsselt in die verschiedenen Fundorte, in %

	Fe	Mn	Cr	Ti	Al	Si	Zr
Hauptphase am Boden							
von	70.7	4.3	11.0	3.8	26.2	1.0	0.7
bis	11.6	0.3	3.0	0.0	7.7	0.0	0.5
Größere Einschlüsse in der unteren Mineralphase							
von	48.8	18.2	23.7	30.3	19.2	1.4	7.5
bis	16.9	0.3	13.7	0.1	9.2	0.1	0.5
Kleinerer Einschluss							
	0.5	18.5	15.0	13.2	48.2	1.0	0.8

Beim Zertrümmern der Mineralphase entstand ein feines, metallisches Pulver, welches ebenfalls hohe Chromgehalte aufwies. Dieses Pulver bestand zu je einem Drittel aus Chrom, Mangan und Aluminium, mit einem geringen Anteil Eisen. Dies lässt darauf schließen, dass sich das meiste Chrom in der Metallphase befand. Diese lagerte sich aber nicht vollständig zusammen, sondern lag teils in Einschlüssen in der Schlacke vor, teilweise feinverteilt als Pulver im Zwischenraum zwischen metallischer und mineralischer Phase. Dies zeigt, dass die Agglomerations und Sedimentation der Metalle noch nicht vollständig abgelaufen waren, diese brauchen eine längere Zeit, als die Messintervalle und die Dauer der Schmelze vorgaben.

Die Berechnung der Stöchiometrie und Reduktionsäquivalente ergab, dass der Schmelze am Ende 69.7 mol Chrom zugegeben wurden, 94 mol Kohlenstoff und 81 mol Aluminium. Wäre die Reduktion also vollständig abgelaufen, wäre die gesamte Menge an Chrom reduziert worden. Dies wird durch Abb. 4.93 illustriert, welche den theoretischen Verlauf der Chromkonzentration zeigt, wenn Chrom durch die beiden Reduktionsmittel stöchiometrisch reduziert worden wäre. Negative Konzentrationen bedeuten lediglich, dass mehr als das gesamte vorhandene Chrom aus der Schmelze entfernt werden konnte.

Der tatsächliche Verlauf der Konzentration kann Abb. 4.89 entnommen werden. Hier wird deutlich, dass sowohl Kohlenstoff als auch Aluminium nur zu einem Teil ihre Reduktionswirkung entfalten konnten. Das heißt auch, dass von beiden Reduktionsmitteln ein Teil nicht wirkungsvoll war, sei es durch Oxidation der Reduktionsmittel durch Luftsauerstoff, Sedimentation der Reduktionsmittel oder Reoxidation des Chroms an der Luft.

Um herauszufinden, welchen Anteil das jeweilige Reduktionsmittel an der Verringerung der Chromkonzentration hatte, wurde der Konzentrationsverlauf aus den Reduktionsäquivalenten berechnet, unter der Annahme, dass nur ein bestimmter Anteil reagiert hat und dass beide Reduktionsmittel linear zur gesamten Reduktion beigetragen

4 Ergebnisse

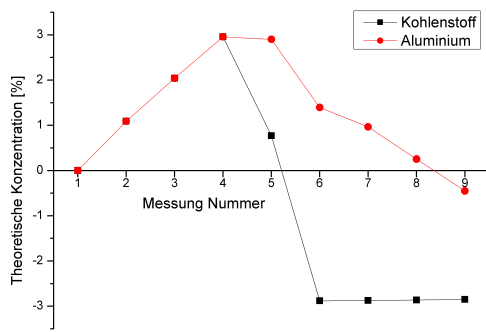


Abbildung 4.93: Theoretische Konzentration an Chrom, wenn jeweils eines der zugesetzten Reduktionsmittel quantitativ umgesetzt worden wäre.

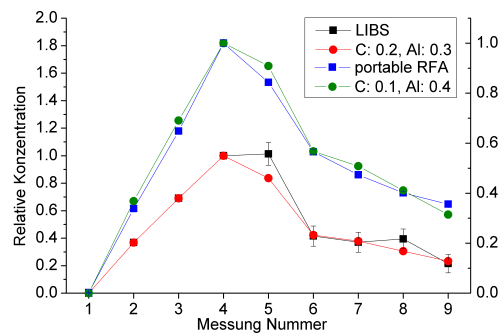


Abbildung 4.94: Konzentrationsverläufe von Chrom aus Messungen zum Vergleich mit berechneten Verläufen unter Einbeziehung der Effizienz der Reduktionsmittel. Zur visuellen Separation der Kurven wurden unterschiedliche Skalierungen gewählt.

haben. Dieser berechnete Verlauf wurde mit dem gemessenen verglichen. In Abb. 4.94 sind die Verläufe der normierten Konzentration gezeigt, zusammen mit berechneten Verläufen, die die Effizienz der Reduktionsmittel mit einbezogen. Die beste Korrelation zwischen Experiment und Theorie wurde mit Hilfe des Bestimmtheitsmaßes gefunden.

Die verschiedenen Methoden LIBS, ICP und portablen RFA ergeben für Chrom unterschiedliche Konzentrationsverläufe. Alle ergeben aber, dass beide Reduktionsmittel nicht stöchiometrisch, sondern zu unter 50 % gewirkt haben. Der Verlauf der Konzentration laut LIBS bedeutete, dass der Kohlenstoff mit einem Anteil von 20 %, und das Aluminium zu 30 % reduziert hätte. Die errechneten Effizienzen der Reduktionsmittel sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst.

Tabelle 4.13: Reduktions-Effizienz den unterschiedlichen Messmethoden zufolge, in %.

Methode	Kohlenstoff	Aluminium
LIBS	10-20	30-50
ICP-OES	10-20	20-40
portable RFA	10	40

Es ist erkennbar, dass vom zugegebenen Petrolkoks nur ca. 10 % mit dem Chromoxid in der Schmelze reagiert haben und demzufolge 90 % an Luft oxidiert wurden. Vom zugegebenen Aluminium konnten ca. 30-40 % mit dem Chromoxid reagieren, es war also etwas effizienter als Kohlenstoff. Dies deckt sich mit der Analyse der metallischen Phase, in welcher teilweise recht hohe Konzentrationen an Aluminium gefunden wurden.

Um die Effizienz der Reduktionsmittel, insbesondere die des Kohlenstoffs, zu verbessern, bestehen mehrere Möglichkeiten. Den Ofenraum unter Schutzgas, beispielsweise Argon, zu setzen ist sehr aufwändig und schwierig. Es werden große Mengen Argon verbraucht, was die Kosteneffizienz des Recyclingverfahrens verringert. Weitere Möglichkeiten sind das Einblasen der Reduktionsmittel durch eine Hohlelektrode oder, wie bereits beschrieben, ein Rohr.

Konstruktion eines Messrohrs

Da LIBS lediglich die Konzentration an der Oberfläche einer Probe misst, erhält man mit dem oben verwendeten Aufbau die Konzentration der obersten Schicht der Schmelze. Dies kann für Messungen der Konzentrationsverteilung zwischen Volumen und Oberfläche nützlich sein, da sich die Zusammensetzung der Oberfläche durch Oxidation, Phasentrennungen oder Temperatureffekte von der darunter liegenden Schichten unterscheiden kann.

Für eine schnelle Messung des Hauptteils der Schmelze muss aber unterhalb der Oberfläche gemessen werden, da die Konzentration an der Oberfläche im Prozess der Reduktion von der des Volumens abweichen kann. Dies könnte durch ein Messrohr bewerkstelligt werden, welches in die Schmelze hineingebracht wird. Solch ein Rohr könnte durch eine verstellbare Höhe auch Messungen in verschiedenen Tiefen ermöglichen.

Um es möglich zu machen, unterhalb der Oberfläche der Schmelze messen zu können, wurde ein Rohr konstruiert, welches in die Schmelze hinein gesenkt werden kann und durch welches LIBS-Messungen durchgeführt werden können. Dies ermöglicht das Messen von tiefer liegenden Schichten der Schmelze und könnte, mit einem Gasanschluss versehen, verwendet werden um die Flüssigkeit am Messpunkt zu durchmischen und die Oberfläche zu erneuern.

Das Rohr besaß eine Länge von 1.5 m und eine Wandstärke von 15 mm. Als geeignetes Material wurde Graphit gewählt, da es bei hohen Temperaturen fest bleibt und im Gegensatz zu keramischen Materialien leicht zu bearbeiten und kostengünstig ist. Zudem bestehen die Elektroden ebenfalls aus Kohlenstoff, so werden keine zusätzlichen Stoffe in die Schmelze eingebracht.

Das Graphitrohr wird in eine Halterung aus Stahl eingespannt, die mit einem längenverstellbaren Bajonettverschluss in ein Führungsrohr eingehängt wird, welches ebenfalls aus Stahl bestand. Das Führungsrohr wurde mit temperaturbeständigen Kunststoffplatten zur elektrischen Isolierung fest mit dem Flansch verschraubt (siehe Abb. 4.95 und 4.96). Somit konnte das Graphitrohr so weit wie gewünscht in die Schmelze hineingeschoben werden.

Für einen ersten Test des Rohrs wurde eine Schmelze im arteigenen Material durchgeführt. Das heißt das gesamte Ofengefäß wurde mit festem Material gefüllt und nur der mittlere Teil um die Elektroden geschmolzen. Das Rohr wurde mehrmals in die Schmelze abgesenkt und nach Abschluss der Schmelze visuell überprüft.

Dieser erste Test ergab, dass das untere Ende des Graphitrohrs frei blieb und sich nicht durch erstarrendes Material zusetzte. Trotz der hohen Temperaturen im Ofen-

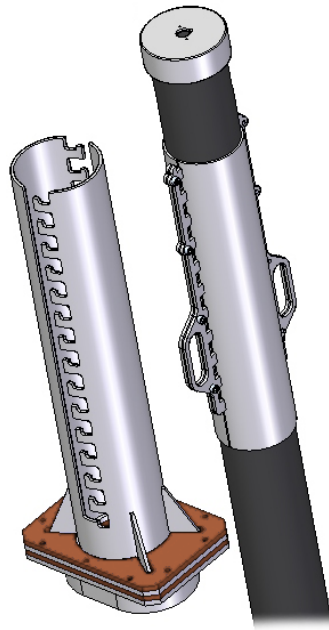


Abbildung 4.95: Schematische Darstellung des Messrohrs. Links ist die Rohrleitung abgebildet, rechts die Rohrhalterung, in die das Graphitrohr eingespannt wurde.



Abbildung 4.96: Foto des Messrohrs, welches am Flansch des Ofendeckels befestigt ist.

raum konnte keine sichtbare Oxidation und damit Verlust an Graphit am Rohr festgestellt werden.

Die Handhabung und Höheneinstellung des Rohrs gestaltete sich jedoch schwierig, da das Rohr ein hohes Gewicht hatte und im Laufe der Schmelze so heiß wurde, dass es nur mit thermisch beständigen Handschuhen bedient werden konnte. Zudem erwies sich der Einstellmechanismus als recht schwergängig. Für schnelle Messungen mit hoher Zeitauflösung müsste das Messrohr daher in der Schmelze verbleiben. Dies war im Falle dieses Prototyps nicht möglich, da die Spitze des Rohrs eine der Elektroden berührt hätte.

Zusammenfassend kann man sagen, dass ein Prototyp eines LIBS-Messrohrs konstruiert und getestet wurde. Prinzipiell eignet sich das Messrohr für LIBS-Messungen in der Schmelze. Das Graphit erwies sich als geeignetes Material, welches den Recyclingprozess im Ofen nicht störte und unter den schwierigen Bedingungen des Ofens stabil blieb. Zudem würde das Messrohr die Sicherheit des LIBS-Systems verbessern, da es sicherstellt, dass der optische Weg des Lasers und emittierten Lichtes frei blieben. Verbessert werden muss die Handhabung des Rohrs und seine Lage im Ofenraum. In der Zukunft soll das Rohr mit einem abgedichteten Fenster versehen werden, so dass ein Gasdruck in seinem Inneren angelegt werden kann und Messungen unterhalb der Schmelzoberfläche zu ermöglichen.

4.8.4 Nutzung der Lichtbogen-Emissionen für die Quantifizierung der Schmelze

Am Anfang jeder Schmelze im Lichtbogenofen muss das Material eingeschmolzen werden. Das geschieht im Bogenmodus, das heißt, die Elektroden befinden sich wenige Zentimeter über dem Material. Zwischen den Elektroden sind Graphitstäbe gelegt worden, um einen Kurzschluss zu erzeugen und damit den Stromfluss und den Energieeintrag zu ermöglichen. In den Zwischenräumen entstand ein heller Lichtbogen.

Es ist denkbar, den Lichtbogen als Quelle für Emissionsspektroskopie zu nutzen. Der Bogen im elektrischen Lichtbogenofen ist ein Plasma, dessen Temperatur auf 12 000 bis 18 000 K geschätzt wird [80], damit liegt es im Bereich von frühen LIBS-Plasmen [113, 122] und ist für die analytische Verwendung prinzipiell geeignet.

Die Nutzung des Bogens als Atomisierungs- und Anregungsquelle hätte viele Vorteile. Es würde kein Laser als Anregungsquelle benötigt werden. Die Plasmen der Lichtbögen sind kontinuierlich und nicht gepulst, was eine hohe Empfindlichkeit verspricht. Ferner wäre eine zeitaufgelöste Detektion nicht notwendig. Auch der Laserschutz fiel weg, was wiederum Kosten und Aufwand sparte.

Um die Eignung des Lichtbogens für die *in-situ*-Analyse der Schmelze zu testen, wurden während der Schmelze zur Reduktion von Mangan zusätzlich zu den LIBS-Messungen und Löffelproben jeweils auch Bogenmessungen durchgeführt. Dafür wurde Elektrode 1 aus der Schmelze herausgezogen und soweit angehoben, dass sich ein Bogen zwischen der Elektrodenspitze und dem Schmelzbad bildete.

Die Messung wurde exakt wie eine LIBS-Messung durchgeführt, nur der Laser blieb ausgeschaltet. Das heißt, dass das Licht des Bogens mit dem Spiegelteleskop und dem Echelle-Spektrometer mit CCD detektiert wurde. Dies war möglich, da der Messpunkt von LIBS nahe am Punkt lag, an dem die Elektrode in die Schmelze eintauchte und ein Teil des Bogens somit auf die Faser abgebildet wurde. Die Einstellungen der LIBS-Messungen wurden beibehalten, das heißt der mechanische Chopper lief weiter und die Belichtungszeit war 10 Sekunden.

Abb. 4.97 zeigt ein Spektrum des Bogens an Elektrode 1. Die gesamte Intensität ist sehr hoch. Auf der rechten Seite des Spektrums ist deutlich die Wärmestrahlung zu sehen. Die Atom- und Ionenlinien sind ebenfalls deutlich zu erkennen, neben sehr intensiven Molekül-Schwingungsbanden. Besonders stark sind die Emissionen des Moleküls CN bei 388.3 nm und 421 nm, welche dem Übergang $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ zuzuordnen sind, zu erkennen.

Die starke Präsenz von Kohlenstoffemissionen ist natürlich durch die Graphitelektroden und den Stickstoff der Luft zu erklären. Durch die hohen Spannungen, die dort anliegen, lösen sich von der Elektrodenoberfläche energiereiche, geladene Kohlenstoffatome, welche auch zur Reduktion beitragen. Diese befinden sich in großer Zahl im Plasma und verursachen die hohen Emissionen. Doch es befinden sich auch Elemente aus der Schmelze im Plasma, da alle Element-Emissionen nachgewiesen werden konnten, die auch im LIBS-Plasma vorliegen. Die Auftragung der reinen Linienintensität nach der Elementkonzentration in der Schmelze ergab keine Korrelation, wie in Abb. 4.98 zu erkennen ist.

4 Ergebnisse

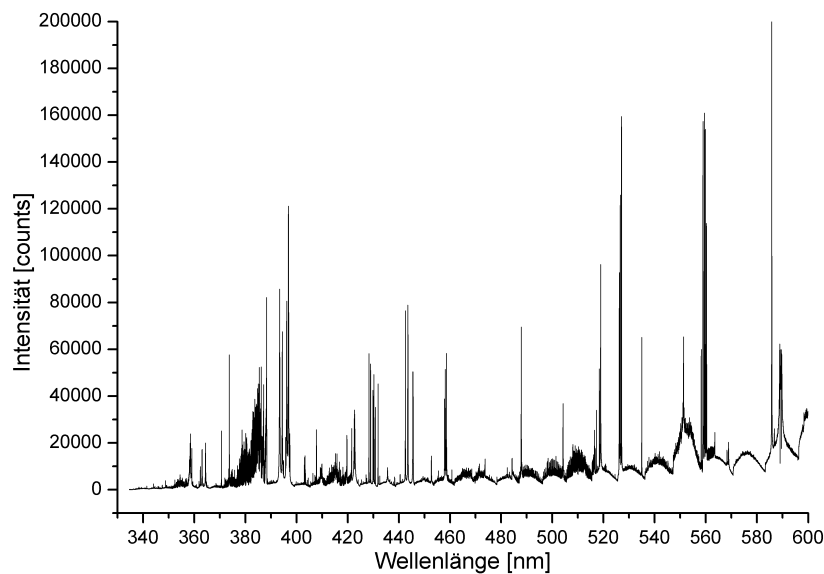


Abbildung 4.97: Beispielspektrum der Lichtbogenemission

Die hohen Schwankungen der Intensität resultieren aus der hohen Instabilität des Bogens. Die Ausbildung, Form und Stärke des Bogens hängen von vielen Faktoren ab, beispielsweise von den elektrischen Parametern, den Eigenschaften der Schmelze, dem Abstand zwischen Elektrode und Schmelze und der Atmosphäre im Ofen.

Hier wird deutlich, dass eine Referenz gefunden werden muss, um die Reproduzierbarkeit der Methode zu verbessern. Die für LIBS-Spektren erfolgreich durchgeführte Normierung der Linienintensität auf eine optisch dichte Atomlinie eines Matrixelementes erbrachte bei den Bogenemissionen keine Verbesserung der Kalibriergeraden.

Dies liegt möglicherweise daran, dass die Linien im Bogenplasma nicht gesättigt waren. Darauf lässt die Form der Linien Ca(II) 393.366 und 396.847 nm und Al(I) 394.401

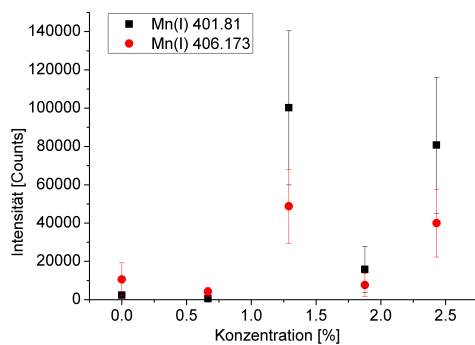


Abbildung 4.98: Auftragung der Linienintensität im Lichtbogen nach der Konzentration.

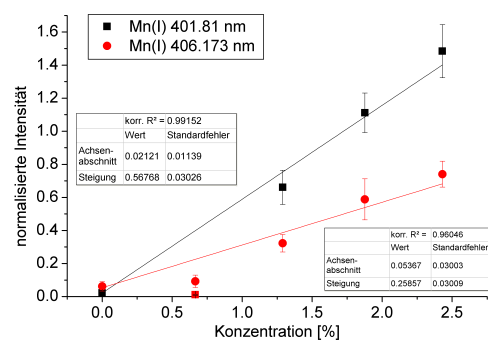


Abbildung 4.99: Auftragung der Intensität zweier Mn-Linien, normiert mit der Molekülemission von CN 388.3 nm.

4 Ergebnisse

und 396.152 nm schließen, die im Bogenplasma keine Anzeichen der Selbst-Umkehr zeigen, wie es im LIBS-Plasma stets der Fall ist bei hohen Ca und Al-Gehalten in der Probe (siehe Abb. 4.100).

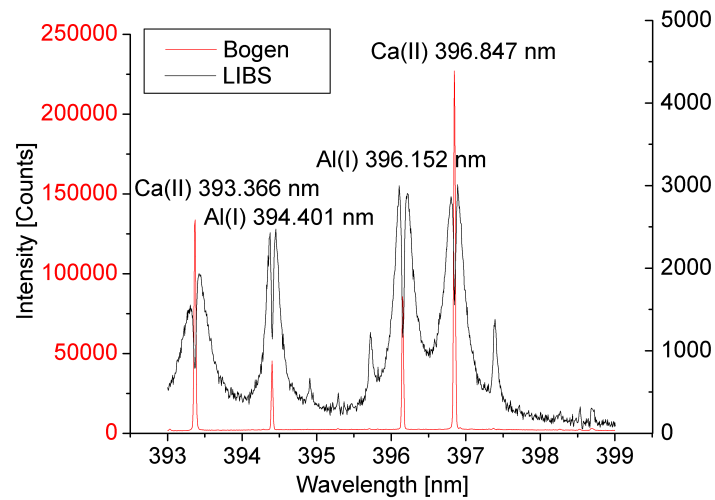


Abbildung 4.100: Vergleich zwischen LIBS- und Bogenemission der Linien von Ca und Al um 395 nm. Man beachte die unterschiedlichen Skalierungen der Ordinaten.

Als ein Maß für die Gesamtemission des Bogens wurde stattdessen die Molekülemission von CN als interner Standard verwendet. Die resultierende Kalibriergerade ist in Abb. 4.99 dargestellt. Nun ist der Verlauf der Manganoxid-Zugaben deutlich zu erkennen.

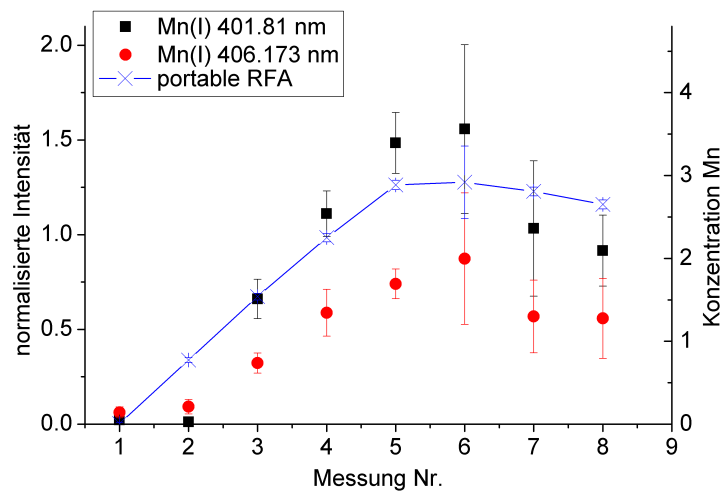


Abbildung 4.101: Verlauf des normierten Signals der Bogenmessung.

Mit Normierung auf den Bandenkopf der CN-Emission kann nun auch der Verlauf der Mangankonzentration während der Schmelze verfolgt werden, wie in Abb. 4.101 dargestellt ist. Bei den Reduktionsversuchen während der letzten drei Messpunkte sinkt die Bogenemission ab. Dieser Abfall ist aber nicht signifikant, da die Standardabweichung gleichzeitig anstieg. Die Referenzmessungen der Löffelproben zeigten ebenfalls keine signifikante Verringerung des Mangangehalts an, wie bereits in Teil 4.8.3 beschrieben.

Das Absinken des Mangansignals im Bogen könnte durch den Reduktionseffekt der Elektrode selbst bewirkt worden sein, welcher die Mangankonzentration lokal verringert haben könnte. Des Weiteren könnte die hohe Temperatur des Bogens dafür gesorgt haben, dass das leicht verdampfbare Manganoxid von der Stelle der Schmelze entfernt wurde, an der der Bogen auftraf. Der Effekt der Beeinflussung der Schmelze durch die Elektrode könnte durch die Verwendung eines langen Bogens vermindert werden.

Es kann zusammengefasst werden, dass sich die Emission des Lichtbogens für die Verfolgung von Elementkonzentrationen in der Schmelze eignen. Die Nutzung der Bogenemissionen hätte einige Vorteile, so sind die Elektroden bereits im LBO vorhanden. Das vom Bogen emittierte Licht hatte eine sehr hohe Intensität, weshalb die Optik zum Sammeln des Lichtes vereinfacht werden könnte. Ein Bogenplasma entspricht gut einem homogenen Plasma mit Begrenzung zur umgebenden Atmosphäre und ist nah am lokalen thermodynamischen Gleichgewicht [102].

Ferner ist es ein kontinuierliches Plasma, welches eine zeitgesteuerte Detektion mittels ICCD oder mechanischem Chopper unnötig macht wodurch der experimentelle Aufbau vereinfacht werden könnte.

Zusammen mit dem Bogen schwanken die Emissionen aber auch stark. Für die Kompensation der Streuung und quantitative Messungen ist die Kenntnis der genauen (zeitlichen) elektrischen Parameter vonnöten, was sich auf Grund der inhomogenen und hochdynamischen Schmelze als schwierig erweisen dürfte. Eine andere Möglichkeit bietet die Nutzung eines spektralen internen Standards, hier zeigte sich der Bandenkopf der Molekülemission von CN als geeignet.

Die Plasmaparameter eines Bogens unterscheiden sich deutlich von denen eines LIBS-Plasmas, die Plasmatemperatur beträgt ca. 12000 bis 18000 K [91]. Deutlich schmalere Linienformen der Calcium- und Aluminiumlinien zwischen 393 nm und 398 nm deuten auf andere Bedingungen hin, als im LIBS-Plasma. Die Graphitelektroden und der Bogen können aber auch lokal auf die Schmelze einwirken und ihre Zusammensetzung dort verändern, was die Messwerte verfälschen könnte.

Viele Vorteile lassen eine *online*-Analyse im Lichtbogenofen mittels Bogen-Emission vielversprechend aussehen. Es sind aber noch weitere Untersuchungen notwendig als im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden konnten.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Anorganische industrielle Abfallprodukte wie Schlacken, Aschen und Filterstäube sind oft stark mit Schwermetallen belastet und fallen in großen Mengen an. Das Deponieren von schwermetallhaltigen Abfallstoffen bei gleichzeitig weltweit steigendem Rohstoffbedarf ist aus ökologischer und ökonomischer Sicht nicht sinnvoll.

Eine umweltverträgliche Methode, diese Metalle zurückzugewinnen, bietet die thermische Behandlung im elektrischen Lichtbogenofen. Hierbei wird der Abfallstoff zuerst bei 1400-1800 °C geschmolzen, dann werden die Metalloxide mit einem Reduktionsmittel, beispielsweise Petrolkoks oder Aluminium, reduziert. Die metallische Phase sinkt zum Boden der Schmelze und kann so von der mineralischen Phase separiert und weiterverwendet werden. Die nun schadstoffarme oder -freie mineralische Phase kann durch weitere Zugaben im Schmelzprozess so aufbereitet werden, dass sie als hochwertiger Bauzusatzstoff eingesetzt werden kann.

Der Schmelz- und Reduktionsprozess ist jedoch sehr energieaufwändig und die zeitlichen Abläufe während der Behandlung sind noch nicht vollständig geklärt. Eine *in situ*-Messtechnik der Schmelze soll dabei helfen, den Prozess im Hinblick auf die Nachdosierung von Additiven und den Energieeintrag zu optimieren und das Verständnis der ablaufenden Prozesse zu verbessern.

Die Laser-induzierte Plasmaspektroskopie ist für die Messung von sehr heißen Proben gut geeignet, da sie jegliche Proben ohne Probenpräparation mit einer Distanz von mehreren Metern messen kann, alle Elemente simultan messbar sind und durch ihre Schnelligkeit auch zeitaufgelöste Messungen möglich sind.

LIBS ist jedoch nicht ohne Nachteile. So sind die Empfindlichkeit und Präzision von LIBS schwächer als bei anderen analytischen Methoden [134, 181]. Ein verbreitetes Problem von LIBS sind Signalschwankungen, die sich negativ auf die Messgenauigkeit auswirken und die aus unterschiedlichen Quellen stammen können, beispielsweise durch unterschiedliche Absorption des Lasers oder schwankende Plasmaparameter. Zur Verbesserung der Signalstabilität kann das LIBS-Signal mittels eines Referenz-Signal normiert werden.

In theoretische Untersuchung mit einem einfachen Plasmamodell konnte gezeigt werden, dass die Normierung einer Linie mit einer gesättigte Linie die Linearität einer Kalibriergeraden verbessern kann. Eine Kreuzvalidierung ergab ferner, dass die Genauigkeit und Präzision von Messungen durch die Normierung verbessert wird. Dies stellt eine gute Möglichkeit dar, die Streuung von LIBS-Messungen auszugleichen, indem eine Linie eines Matrixelementes genutzt wird, welche im Allgemeinen ausreichend zur Verfügung stehen, ohne die Bedingung, dass diese optisch dünn sein muss oder spektrale Ähnlichkeit mit der Analytlinie aufweisen muss.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Für Messungen in industriellen Öfen wurde ein mobiles Doppelpuls-LIBS-System gebaut und getestet, welches unter industriellen Bedingungen betrieben werden kann, das heißt unter Staubbelastung, hoher Umgebungstemperatur und Vibrationen. Alle notwendigen Komponenten für LIBS wurden auf einem mobilen Wagen montiert, der im Labor getestet und anschließend an einen Einsatzort gefahren werden kann. An einem kleinen Ofen im Labor wurden zunächst wichtige Messparameter optimiert, wie Interpulszeit und Verzögerungszeit.

Für die Bestimmung der Leistungsfähigkeit des Systems wurden Glasstandards hergestellt, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt als Schlackeproben haben. Für festes als auch flüssiges Glas wurden Nachweisgrenzen im ppm-Bereich erreicht, was für die Gehalte in Schlackeproben gut ausreicht.

Eine Kalibrierung mit flüssigen Standards in einem industriellen Ofen ist nicht praktikabel, daher wurden zwei Methoden entwickelt, Flüssigkeiten mit Hilfe von festen Standards zu quantifizieren. Eine Möglichkeit besteht in der Messung eines festen Standards im industriellen Ofen, um den experimentellen Aufwand gering zu halten, und der anschließenden Umrechnung der Steigung auf die Flüssigkeit. Die Umrechnungsfaktoren erhält man aus Voruntersuchungen mit einem kleineren Ofen. Diese Methode eignete sich für Elementlinien, deren Kalibriergeraden im Feststoff und der Flüssigkeit signifikant voneinander abweichen. Sind sich die Energieniveaus der Linie des Analyten und der Referenz-Linie nah, so sind die normierten Kalibriergeraden des Feststoffs und der Flüssigkeit gleich. In diesen speziellen Fällen kann also eine Kalibrierung aus festen Standards direkt für die Flüssigkeit genutzt werden.

Als eine der Möglichkeiten, die Empfindlichkeit von LIBS zu verbessern, wurde Doppelpuls-LIBS vorgeschlagen [139]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden DP-LIBS-Untersuchungen an festem und flüssigem Glas unternommen. Hierbei konnte eine Verstärkung des Messsignals um maximal 2.6 bei festem Glas und 5.1 bei flüssigem Glas beobachtet werden. Diese Werte liegen unterhalb der in der Literatur angegebenen Werte von bis zu 100 [161]. Sehr hohe Verstärkungen können aber nur in besonderen Fällen mit Linien erzielt werden, deren Energieniveaus hoch liegen. Die empfindlichen Linien, die für Messungen von geringen Konzentrationen genutzt werden, erfahren eine geringere Signalerhöhung.

Außer Atomen und Ionen können zwei- oder mehratomige Moleküle eine weitere Quelle von Emissionen in LIBS-Plasmen sein. Am häufigsten wurden zweiatomige Moleküle, die aus organischen Substanzen stammen zur Informationsgewinnung über die Probe genutzt, beispielsweise CN und C₂ [99, 108]. In dieser Arbeit wurden zusätzlich die Moleküle CaCl, MgO, YO und ZrO in LIBS-Plasmen beobachtet und identifiziert. Darüber hinaus konnten die Emissionsbanden der gefundenen Moleküle aus den tabellierten Molekülkonstanten simuliert und die Rotationstemperatur abgeschätzt werden. Eine mögliche Verwendung der Molekülemissionen stellt die Quantifizierung sehr hoher Elementgehalte dar, insbesondere, wenn keine geeigneten Atom- oder Ionenlinien verfügbar sind.

Ein weiterer Punkt, der in dieser Arbeit untersucht wurde, ist die Abhängigkeit des LIBS-Signals von der Temperatur der Probe, da diese ein wichtiger Prozessparameter darstellt und sich im Laufe einer Schmelze ändern kann. LIBS-Messungen an

Glas ergaben eine Abnahme der Signalintensität mit steigender Temperatur, welcher im Schmelzbereich zwischen Glasübergangs- und Schmelzpunkt besonders stark war. Als ein Grund für das Absinken der Intensität konnte die Plasmabildungsschwelle ausgemacht werden, welche mit zunehmender Temperatur ansteigt.

Eine Glaseigenschaft, die sich mit steigender Temperatur besonders stark ändert, ist die Viskosität, welche im Schmelzbereich um mehrere Größenordnungen absinkt. Ist die Viskosität klein, so können sich Risse und andere Defekte in der Glasoberfläche schneller zurückbilden, die eine Absorption des Lasers erleichtern. Somit trägt die sinkende Viskosität ebenfalls zur Abnahme der Signalintensität bei. Weiterhin konnte am Schmelzpunkt des Glases eine Zunahme der Reflektivität gemessen werden. Die Abhängigkeit des LIBS-Signals von der Probertemperatur an Glas ist jedoch auf Grund der vielschichtigen Änderungen der Materialeigenschaften von Glas ein sehr komplexes Problem, bei welchem weiterer Forschungsbedarf besteht.

Es ist gelungen, einen LIBS-Aufbau am elektrischen Lichtbogenofen anzubringen. Dafür wurde der mobile LIBS-Wagen in der Nähe des Lichtbogenofens aufgestellt und der Laserstrahl mit mehreren Laserspiegeln in den Lichtbogenofen geleitet. Die Sammlung des vom Plasma emittierten Lichts erfolgte durch ein in der Nähe fest angebrachtes Spiegelteleskop der Cassegrain-Bauweise. Die Empfindlichkeit des Systems erwies sich trotz des höheren Abstandes und der schwierigen experimentellen Bedingungen als ausreichend um die angestrebten Metallgehalte in Schlacken messen zu können. Mit festen Glasstandards konnten Nachweisgrenzen im ppm-Bereich erreicht werden.

Es wurden mehrere Schmelzversuche mit LIBS verfolgt. Im ersten Schmelzversuch wurde schrittweise Manganoxid zu einer mineralischen Schmelze zugegeben, was den erwarteten linearen Anstieg des LIBS-Signals bewirkte. Anschließend wurde Kohlenstoff zur Schmelze gegeben, um das Manganoxid zu reduzieren und abzutrennen. Hierbei war kein Absinken des Mangangehalts mittels LIBS zu beobachten, was durch Referenzmessungen an entnommenen Löffelproben bestätigt wurde. Es fand keine signifikante Reduktion statt, da der Kohlenstoff auf der Schmelzoberfläche aufschwamm und vermutlich durch den Luftsauerstoff oxidiert wurde.

Um den Kohlenstoff effizienter in die Schmelze zu bringen, wurde er im zweiten Versuch mit Hilfe von Argon und zum Teil durch ein Rohr unter die Oberfläche der Schmelze geblasen. Hierbei zeigten die LIBS-Messungen eine leichte Abnahme der Mangankonzentration in der Schmelze. Auch die Referenzmethoden zeigten eine Abnahme, jedoch weniger stark. Dies ließ darauf schließen, dass nur wenig Mangan reduziert und separiert wurde. Die Abnahme der Mangankonzentration hat sich aber hauptsächlich an der Oberfläche ausgebildet, im Bezug auf die Gesamtmasse konnte der Mangangehalt kaum gesenkt werden.

In einem weiteren Schmelzversuch wurde Chromoxid zur Schmelze gegeben und anschließend mit Kohlenstoff und Aluminium reduziert. Nach dem linearen Anstieg der Chromkonzentration konnte während der Reduktion sowohl von LIBS als auch von den Referenzanalysen der Löffelproben eine deutliche Abnahme des Chromgehalts gemessen werden. Es zeigte sich, dass die Konzentration an der Oberfläche der Schmelze durch die Sedimentation geringer war, als im Volumen. Soll mit LIBS auch unterhalb der Oberfläche gemessen werden, muss daher ein Messrohr verwendet werden, wel-

ches in die Schmelze hineinragt oder anderweitig für eine Durchmischung der Schmelze Sorge getragen werden. Die Schmelze im Lichtbogenofen ist jedoch sehr inhomogen, was die repräsentative Beprobung erschwert. Andererseits können aus Konzentrationsunterschieden zwischen der Oberfläche und dem Volumen der Schmelze Schlussfolgerungen über Mechanismen des Reduktionsverlaufs gezogen werden, wenn LIBS-Messungen und Messungen der Löffelproben miteinander verglichen werden.

Nach Abschluss der Reduktionsversuche konnte vom Tiegelboden eine Metallphase geborgen werden. Die Schmelzversuche mit Mangan und Chrom erbrachten eine Ausbeute an metallischer Phase von mehr als 1 kg. Die metallischen Einschlüsse waren nicht vollständig abgesunken, das Pulver befand sich zum Teil feinverteilt auf der Grenze zwischen metallischer und Mineralphase auf. Für eine optimale Trennung von Metall- und Mineralphase sollte die Sedimentation noch verbessert werden.

Aus dem Verlauf der Chromkonzentration in Folge der Zugaben der Reduktionsmittel konnte man schließen, dass sowohl Kohlenstoff als auch Aluminium nur zu einem geringen Teil reduzierend wirkten und ein großer Teil durch Oxidation an Luft oder direktes Sedimentieren zum Boden der Schmelze für die Reduktion verloren wurde.

Aus diesen Versuchen mit dem beschriebenen LIBS-Prototypen konnten auch einige Schlüsse für Verbesserungen des Aufbaus gezogen werden. Der Zugang und Winkel der LIBS-Messung sollte so verändert werden, dass unabhängig von den Positionen der Elektroden gemessen werden kann. So würde auch eine bessere Zeitauflösung ermöglicht werden. Für eine automatische Prozesskontrolle und schnellere Ergebnisse sollte das Messsignal zudem automatisiert ausgewertet werden können.

Eine verbesserte Einbringung der Reduktionsmittel und auch eine bessere Sedimentation und Abtrennung der metallischen Phase könnten dabei helfen, die Effizienz der Behandlung im Lichtbogenofen zu optimieren und den ökologischen und ökonomischen Nutzen der Methode zu maximieren.

Eine Möglichkeit, die Zusammensetzung der Schmelze zu untersuchen, bieten die Emissionen des Lichtbogens. Ihre Detektion kann wie bei LIBS-Messungen mit einem Echelle-Spektrometer erfolgen. Dies wäre eine apparativ weniger aufwändig als LIBS. Da sich die Bedingungen des Lichtbogen-Plasmas vom LIBS-Plasma aber stark unterscheiden, muss diese Technik gesondert untersucht werden.

Es konnte gezeigt werden, dass man mit LIBS Konzentrationsverläufe in der Schmelze eines elektrischen Lichtbogenofens verfolgen kann und aus dem Verlauf der Messergebnisse Schlussfolgerungen für eine Verbesserung der Methode gezogen werden können. Diese Arbeit wird in einem Folgeprojekt fortgesetzt, in welchem weitere LIBS-Messungen am Lichtbogenofen stattfinden sollen und die Möglichkeiten eines Messrohrs weiter erforscht werden sollen.

Abkürzungsverzeichnis

BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BT	Plasma-Bildungs-Schwelle (engl. <i>breakdown threshold</i>)
CCD	charged coupled device
CN	Koordinationszahl (engl. <i>coordination number</i>)
DP	Doppelpuls (engl. <i>double pulse</i>)
DSC	dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
DT	Verzögerungszeit (engl. <i>delay time</i>)
GD	Glimmentladung (engl. <i>glow discharge</i>)
GW	Breite des Beobachtungsfensters (engl. <i>gate width</i>)
iCCD	verstärkte CCD (engl. <i>intensified charged coupled device</i>)
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (engl. <i>inductively coupled plasma</i>)
IPD	Zwischenpulszeit (engl. <i>inter-pulse delay</i>)
IR	Infrarotspektroskopie
LBO	Lichtbogenofen
LIBS	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (engl. <i>laser-induced breakdown spectroscopy</i>)
LTE	Lokales thermisches Gleichgewicht (engl. <i>local thermal equilibrium</i>)
MCP	Mikrokanalplatte (engl. <i>micro channel plate</i>)
MS	Massenspektrometrie
μ RFA	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
MV	Müllverbrennung
MVA	Müllverbrennungsanlage
NWG	Nachweisgrenze
OD	Optische Dichte
OES	Optische Emissions-Spektroskopie (engl. <i>optical emission spectroscopy</i>)
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
ppm	Teile pro Million (engl. <i>parts per million</i>)
R^2	Bestimmtheitsmaß
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SP	Einzelpuls (engl. <i>single pulse</i>)
THG	Dritte harmonische Frequenz (engl. <i>third harmonic generator</i>)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. <i>dynamic scanning calorimetry</i>)

Literaturverzeichnis

- [1] M. Ackerman, F. Biaume, and M. Nicolet. Absorption in the spectral range of the Schumann-Runge bands. *Canadian Journal of Chemistry*, 47(10):1834–1840, 1969.
- [2] B. Adamczyk, R. Brenneis, C. Adam, and D. Mudersbach. Recovery of chromium from aod-converter slags. *steel research international*, 81(12):1078–1083, 2010.
- [3] B. Adamczyk, I. Feldmann, M. Bessau, R. Brenneis, M. Kühn, and D. Mudersbach. Rückgewinnung von chrom aus edelstahlschlacken im elektrischen lichtbogenofen. *Chemie Ingenieur Technik*, 81(4):479–488, 2009.
- [4] J. A. Aguilera, C. Aragón, and J. Campos. Determination of carbon content in steel using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 46(9):1382–1387, 1992.
- [5] R. Ahmed and A. Baig. A comparative study of single and double pulse laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 106(3):033307–033307–6, 2009.
- [6] H. Alwast and A. Riemann. Verbesserung der umweltrelevanten Qualitäten von Schlacken aus Abfallverbrennungsanlagen. *Publikationen des Umweltbundesamtes*, -:0–87, 2010.
- [7] S. M. Angel, Dimitra N. Stratis, Kristine L. Eland, Tianshu Lai, Mark A. Berg, and David M. Gold. Libs using dual- and ultra-short laser pulses. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 369(3):320–327, 2001.
- [8] C. Aragón, J. A. Aguilera, and J. Campos. Determination of carbon content in molten steel using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 47(Issue 5):606–608, 1993.
- [9] N. Arnold, J. Gruber, and J. Heitz. Spherical expansion of the vapor plume into ambient gas: an analytical model. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 69(7):S87–S93, 1999.
- [10] Zane A. Arp, David A. Cremers, Roger C. Wiens, David M. Wayne, Béatrice Sallé, and Sylvestre Maurice. Analysis of water ice and water Ice/Soil mixtures using laser-induced breakdown spectroscopy: Application to mars polar exploration. *Applied Spectroscopy*, 58(8):897–909, 2004.
- [11] Peter W. Atkins. *Physikalische Chemie*, volume 3. Auflage. Wiley-VCH, 2001.

- [12] V. I. Babushok, Jr F. C. DeLucia, J. L. Gottfried, C. A. Munson, and A. W. Miziolek. Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(9):999–1014, 2006.
- [13] M. A. Bakry, T. Gondal, Z. H. Hussain, and A. H. Yamani. Study of hazardous metals in iron slag waste using laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42(Issue 6):767–775, 2007.
- [14] M. Banaee and S.H. Tavassoli. Discrimination of polymers by laser induced breakdown spectroscopy together with the DFA method. *Polymer Testing*, 31(6):759–764, 2012.
- [15] Cleon Barnett, Courtnee Bell, Komal Vig, A. C. Akpovo, Lewis Johnson, Shree-kumar Pillai, and Shree Singh. Development of a LIBS assay for the detection of salmonella enterica serovar typhimurium from food. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 400(10):3323–3330, 2011.
- [16] Cleon Barnett, Erica Cahoon, and José R. Almirall. Wavelength dependence on the elemental analysis of glass by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 63:1016–1023, 2008.
- [17] Louis Barrette and Simon Turmel. On-line iron-ore slurry monitoring for real-time process control of pellet making processes using laser-induced breakdown spectroscopy: graphitic vs. total carbon detection. *Spectrochimica Acta Part B*, 56:715–723, 2001.
- [18] Matthieu Baudelet, Myriam Boueri, Jin Yu, Samuel S. Mao, Vincent Piscitelli, Xi-anglei Mao, and Richard E. Russo. Time-resolved ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy for organic material analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(12):1329–1334, 2007.
- [19] H.E. Bauer, F. Leis, and K. Niemax. Laser induced breakdown spectrometry with an échelle spectrometer and intensified charge coupled device detection. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(13):1815–1825, 1998.
- [20] J. S. Becker and D. Tenzler. Studies of LA-ICP-MS on quartz glasses at different wavelengths of a Nd:YAG laser. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 370(5):637–640, 2001.
- [21] A. V. Belykh, O. M. Efimov, L. B. Glebov, Yu A. Matveev, A. M. Mekryukov, M. D. Mikhailov, and K. Richardson. Photo-structural transformation of chalcogenide glasses under non-linear absorption of laser radiation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 213 - 214(0):330–335, 1997.
- [22] P.A. Benedetti, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, and E. Tognoni. Effect of laser pulse energies in laser induced breakdown

- spectroscopy in double-pulse configuration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(11):1392–1401, 2005.
- [23] Linda G. Blevins, Christopher R. Shaddix, Shane M. Sickafoose, and Peter M. Walsh. Laser-induced breakdown spectroscopy at high temperatures in industrial boilers and furnaces. *Applied Optics*, 42(Issue 30):6107–6118, 2003.
 - [24] Christian Bohling, Konrad Hohmann, Dirk Scheel, Christoph Bauer, Wolfgang Schippers, Jörg Burgmeier, Ulrike Willer, Gerhard Holl, and Wolfgang Schade. All-fiber-coupled laser-induced breakdown spectroscopy sensor for hazardous materials analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(12):1519–1527, 2007.
 - [25] Fabienne Boue-Bigne. Laser-induced breakdown spectroscopy applications in the steel industry: Rapid analysis of segregation and decarburization. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(10):1122–1129, 2008.
 - [26] V.S. Burakov, N.V. Tarasenko, M.I. Nedelko, V.A. Kononov, N.N. Vasilev, and S.N. Isakov. Analysis of lead and sulfur in environmental samples by double pulse laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 64:141 – 146, 2009.
 - [27] L. M. Cabalin and J. J. Laserna. Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond q-switched laser operation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(5):723–730, 1998.
 - [28] L.M. Cabalin, A. Gonzalez, J. Ruiz, and J.J. Laserna. Assessment of statistical uncertainty in the quantitative analysis of solid samples in motion using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(8):680–687, 2010.
 - [29] I. Caneve, F.f. Colao, R. Fantoni, and V. Spizzichino. Laser ablation of copper based alloys by single and double pulse laser induced breakdown spectroscopy. *Appl. Phys. A*, 85(DOI: 10.1007/s00339-006-3661-6):151 – 157, 2006. Plasma shielding bewirkt DP-Enh.
 - [30] Christoph Carlhoff, Claus-Jurgen Lorenzen, and Klaus-Peter Nick. Method and apparatus for optically coupling an element analysis system and a laser to liquid metal in a melting vessel, February 1991. U.S. Classification: 356/318 International Classification: G01J 3443; G01N 2163.
 - [31] J.E. Carranza and D.W. Hahn. Sampling statistics and considerations for single-shot analysis using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(4):779–790, 2002.
 - [32] Y.-L. Chen, J.W.L. Lewis, and C. Parigger. Spatial and temporal profiles of pulsed laser-induced air plasma emissions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 67(2):91 – 103, 2000.

- [33] F. Colao, V. Lazic, R. Fantoni, and S. Pershin. A comparison of single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(7):1167–1179, 2002.
- [34] M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, and C. Vallebona. Three-dimensional analysis of laser induced plasmas in single and double pulse configuration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(5):723–735, 2004.
- [35] M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, and C. Vallebona. Authors’ reply to wen et al.’s comment. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(6):872–875, 2005.
- [36] Philippe Courtial and Pascal Richet. Heat capacity of magnesium aluminosilicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(6):1267–1275, 1993.
- [37] D. Cremers and L. Radziemski. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [38] David A. Cremers, Leon J. Radziemski, and Thomas R. Loree. Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark. *Appl. Spectrosc.*, 38(5):721–729, 1984.
- [39] G. Cristoforetti. Orthogonal double-pulse versus single-pulse laser ablation at different air pressures: A comparison of the mass removal mechanisms. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(1):26–34, 2009.
- [40] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni. Influence of ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(12):1907–1917, 2004.
- [41] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni. Characterization of a collinear double pulse laser-induced plasma at several ambient gas pressures by spectrally- and time-resolved imaging. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 80(4):559–568, 2005.
- [42] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni. Effect of target composition on the emission enhancement observed in double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(2):312–323, 2008.
- [43] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, L. Pardini, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni. Spectroscopic and shadowgraphic analysis of laser induced plasmas in the orthogonal double pulse pre-ablation configuration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(3):340–350, 2006.
- [44] S. Darwiche, R. Benrabbah, M. Benmansour, and D. Morvan. Impurity detection in solid and molten silicon by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 74-75(0):115–118, 2012.

- [45] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, and M. Capitelli. From single pulse to double pulse ns-laser induced breakdown spectroscopy under water: Elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(8):721–738, 2007.
- [46] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, S. Longo, and M. Capitelli. Laser induced breakdown spectroscopy on meteorites. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(12):1606–1611, 2007.
- [47] Günter Dehoust, Peter Küppers, Peter Gebhardt, Ulrike Rheinberger, and Andreas Hermann. Aufkommen, Qualität und Verbleib mineralischer Abfälle. *Publikationen des Umweltbundesamtes*, -148, 2008.
- [48] Meirong Dong, Xianglei Mao, Jhanis J. Gonzalez, Jidong Lu, and Richard E. Russo. Time-resolved LIBS of atomic and molecular carbon from coal in air, argon and helium. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(12):2066–2075, 2012.
- [49] Francois R. Doucet, Patrick J. Faustino, Mohamad Sabsabi, and Robbe C. Lyon. Quantitative molecular analysis with molecular bands emission using laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(5):694, 2008.
- [50] Francois R. Doucet, Gregg Lithgow, Rick Kosierb, Paul Boucharda, and Mohamad Sabsabi. Determination of isotope ratios using laser-induced breakdown spectroscopy in ambient air at atmospheric pressure for nuclear forensics. *J. Anal. At. Spectrom.*, 26:536, 2011.
- [51] R. W. Dreyfus, G. S. Selwyn, R. E. Walkup, and J. M. Jasinski. *Laser spectroscopy in electronic materials processing research*, volume 22. Pennwell, Littleton, CO, ETATS-UNIS, 1986.
- [52] M. Ducreux-Zappa and J. M. Mermet. Analysis of glass by uv laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. part 2. analytical figures of merit. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 51(3):333–341, 1996.
- [53] L. Dudragne, Ph. and Adam J. Amouroux. Time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy: Application for qualitative and quantitative detection of fluorine, chlorine, sulfur, and carbon in air. *Applied Spectroscopy*, 52(10):1321–1327, 1998.
- [54] A. D'Ulivo, M. Onor, E. Pitzalis, R. Spiniello, L. Lampugnani, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni. Determination of the deuterium/hydrogenratio in gas reaction products by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 61:797–802, 2006.
- [55] A. J. Effenberger and J. R. Scott. Effect of atmosphere on collinear double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 400(10):3217–3227, 2011.

- [56] Europäisches Parlament. Abfallrichtlinie 2008/98/EG des Europäischen Parlaments, 2008.
- [57] Eurostat. [Abgerufen am 16.11.2013].
- [58] Jeffrey W. Fergus. Sensors for monitoring the quality of molten aluminum during casting. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 14(2):267–275, 2005.
- [59] Pascal Fichet, Patrick Mauchien, Jean-Francois Wagner, and Christophe Moulin. Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 429(2):269–278, 2001.
- [60] E. Fritz and N. Ramaseder. Method and device for measuring electromagnetic waves emanating from a melt, 2001.
- [61] M. Gaft, I. Sapir-Sofer, H. Modiano, and R. Stana. Laser induced breakdown spectroscopy for bulk minerals online analyses. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(12):1496–1503, 2007.
- [62] C. C. García, M. Corral, José M. Vadillo, and J. J. Laserna. Angle-resolved laser-induced breakdown spectrometry for depth profiling of coated materials. *Applied Spectroscopy*, 54(7):1027–1031, 2000.
- [63] P.L. García, José M. Vadillo, and J.J. Laserna. Real-time monitoring of high-temperature corrosion in stainless steels by open-path laser-induced plasma spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 58(Issue 11):1347–1352, 2004.
- [64] Céline Gautier, Pascal Fichet, Denis Menut, and Jean Dubessy. Applications of the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (libs) in the collinear beam geometry to the elemental analysis of different materials. *Spectrochimica Acta Part B*, 61:210 – 219, 2006.
- [65] Céline Gautier, Pascal Fichet, Denis Menut, Jean-Luc Lacour, Daniel L’Hermite, and Jean Dubessy. Study of the double-pulse setup with an orthogonal beam geometry for laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(7):975–986, 2004.
- [66] Céline Gautier, Pascal Fichet, Denis Menut, Jean-Luc Lacour, Daniel L’Hermite, and Jean Dubessy. Quantification of the intensity enhancements for the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the orthogonal beam geometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 60(2):265–276, 2005.
- [67] C. Geertsen, J.-L. Lacour, P. Mauchien, and L. Pierrard. Evaluation of laser ablation optical emission spectrometry for microanalysis in aluminium samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 51(11):1403–1416, 1996.
- [68] A. De Giacomo, M. Dell’Aglio, F. Colao, R. Fantoni, and V. Lazic. Double-pulse LIBS in bulk water and on submerged bronze samples. *Applied Surface Science*, 247(1-4):157–162, 2005.

- [69] Anastasia Giakoumaki, Kristalia Melessanaki, and Demetrios Anglos. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science applications and prospects. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(3):749–760, 2007.
- [70] M.A. Gondal, A. Dastageer, M. Maslehuddin, A.J. Alnehmi, and O.S.B. Al-Amoudi. Detection of sulfur in the reinforced concrete structures using a dual pulsed LIBS system. *Optics & Laser Technology*, 44(3):566–571, 2012.
- [71] Jennifer L. Gottfried, Frank C. De Lucia Jr., Chase A. Munson, and Andrzej W. Miziolek. Double-pulse standoff laser-induced breakdown spectroscopy for versatile hazardous materials detection. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(12):1405–1411, 2007.
- [72] Jennifer L. Gottfried, Russell S. Harmon, Frank C. De Lucia Jr., and Andrzej W. Miziolek. Multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy chemical signatures for geomaterial classification. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(10):1009–1019, 2009.
- [73] J Gruber, J. Heitz, N. Arnold, D. Bäuerle, N. Ramaseder, W. Meyer, J. Hochortler, and F. Koch. In situ analysis of metal melts in metallurgic vacuum devices by laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 58(Issue 4):457–462, 2004.
- [74] J Gruber, J. Heitz, H. Strasser, D. Bäuerle, and N. Ramaseder. Rapid in-situ analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 56:685–693, 2001.
- [75] H. Gudenau, K. T. Mavrommatis, and L. Ernenputsch. Laser beam induced analysis and optical temperature measurement of hot metal and steel melts. *Stahl und Eisen*, 121(Issue: 8):45–50, 2001.
- [76] J. Gurell, A. Bengtson, M. Falkenström, and B.A.M. Hansson. Laser induced breakdown spectroscopy for fast elemental analysis and sorting of metallic scrap pieces using certified reference materials. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1(0):1, 2012.
- [77] D. W. Hahn and M. M. Lunden. Detection and analysis of aerosol particles by laser-induced breakdown spectroscopy. *Aerosol Science and Technology*, 33(1-2):30–48, 2000.
- [78] Russell S. Harmon, Frank C. DeLucia, Catherine E. McManus, Nancy J. McMillan, Thomas F. Jenkins, Marianne E. Walsh, and Andrzej Miziolek. Laser-induced breakdown spectroscopy - an emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications. *Applied Geochemistry*, 21(5):730–747, 2006.

- [79] Russell S. Harmon, Jeremiah Remus, Nancy J. McMillan, Catherine McManus, Leslie Collins, Jennifer L. Gottfried Jr., Frank C. DeLucia, and Andrzej W. Miziolek. LIBS analysis of geomaterials: Geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals. *Applied Geochemistry*, 24(6):1125–1141, 2009.
- [80] Karl-Heinz Heinen. *Elektrostahl-Erzeugung*. Verlag Stahleisen GmbH, 1997.
- [81] M. Hemmerlin, R. Meilland, H. Falk, P. Wintjensb, and L. Paulard. Application of vacuum ultraviolet laser-induced breakdown spectrometry for steel analysis - comparison with spark-optical emission spectrometry figures of merit. *Spectrochimica Acta Part B*, 56:661–669, 2001.
- [82] Wolfgang F. Hemminger. *Methoden der Thermischen Analyse (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis)*. Springer, softcover reprint of the original 1st ed. 1989 edition, July 2012.
- [83] L. W. Higley Jr, L. A. Neumeier, M. M. Fine, and J. C. Hartman. Development of a pyrometallurgical technique to recycle stainless steel wastes. *Conservation & Recycling*, 3(1):53–62, 1979.
- [84] Marek Hoehse, Igor Gornushkin, Sven Merk, and Ulrich Panne. Assessment of suitability of diode pumped solid state lasers for laser induced breakdown and raman spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(2):414, 2011.
- [85] Marek Hoehse, David Mory, Stefan Florek, Friederike Weritz, Igor Gornushkin, and Ulrich Panne. A combined laser-induced breakdown and raman spectroscopy echelle system for elemental and molecular microanalysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(11-12):1219–1227, 2009.
- [86] Günther Höhne, Wolfgang F. Hemminger, and H.-J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*. Springer, 2nd rev. a. enlarged ed. edition, July 2003.
- [87] H. W. Hubble, M. Ghosh, S. K. Sharma, K. A. Horton, P. G. Lucey, S. M. Angel, and R. C. Wiens. A combined remote LIBS and raman spectroscopic study of minerals. In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 33, page 1935, March 2002.
- [88] G. Hubmer, R. Kitzberger, and K. Mörwald. Application of libs to the in-line process control of liquid high-alloy steel under pressure. *Anal Bioanal Chem*, 385:219 – 224, 2006.
- [89] Keiichi Ishikawa and Yoshioka Yamamoto. Method and apparatus for analyzing component in molten metal, 2002.
- [90] BAM IV.22. Thermochemische Behandlung von Abfallstoffen. Technical report, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Oktober 1995.

- [91] G R Jordan, B Bowman, and D Wakelam. Electrical and photographic measurements of high-power arcs. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 3(7):1089–1099, 1970.
- [92] B. R. Kano, E. O. Artamonova, N. N. Guletskii, S. V. Oshemkov, and A. A. Petrov. Effect of the matrix in atomic-absorption determination of copper in silicate-magnetite samples on their atomization by radiation of a continuous laser. *Journal of Applied Spectroscopy*, 51(1):637–641, 1989.
- [93] Yong W. Kim. Transient spectroscopic method and apparatus for in-process analysis of ..., January 1991. U.S. Classification: 356/318 International Classification: G01J 3443; G01J 318; G01N 2163.
- [94] M. Kirschen. *Energieeffizienz und Emissionen der Lichtbogenöfen in der Stahlindustrie*. Stahleisen GmbH, 1., aufl. edition, May 2007.
- [95] Niklaus Kläntschi, Peter Lienemann, Peter Richner, and Heinz Vonmont. *Elementanalytik. Instrumenteller Nachweis und Bestimmung von Elementen und deren Verbindungen*, volume 1. Spektrum Akademischer Verlag, 1996.
- [96] G. Kley, R. Brenneis, B. Adamczyk, and F. Simon. Thermochemical treatment - technologies for recovery and utilisation of materials. *Chinese Journal of Process Engineering*, 6(2):231–236, 2006.
- [97] Hiroyuki Kondo. Comparison between the characteristics of the plasmas generated by laser on solid and molten steels. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1(0):1, 2012.
- [98] M. Kraushaar, R. Noll, and H.-U. Schmitz. Slag analysis with laser-induced breakdown spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 57:1282–1287, 2003.
- [99] R.J. Lasheras, C. Bello-Galvez, E.M. Rodriguez-Celis, and J. Anzano. Discrimination of organic solid materials by LIBS using methods of correlation and normalized coordinates. *Journal of Hazardous Materials*, 192(2):704–713, 2011.
- [100] V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, and V. Spizzicchino. Recognition of archeological materials underwater by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(7-8):1014–1024, 2005.
- [101] Dawn E. Lewis, Jorge Martinez, Charlemagne A. Akpovo, Lewis Johnson, Ashvini Chauhan, and Maurice D. Edington. Discrimination of bacteria from jamaican bauxite soils using laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401(7):2225–2236, 2011.
- [102] W. Lochte-Holtgreven. *Plasma Diagnostics*. North-Holland / Wiley, 1968.

- [103] C. López-Moreno, K. Amponsah-Manager, B. W. Smith, I. B. Gornushkin, N. Omenetto, S. Palanco, J. J. Laserna, and J. D. Winefordner. Quantitative analysis of low-alloy steel by microchip laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(6):552–556, 2005.
- [104] C. López-Moreno, S. Palanco, and J. J. Laserna. Remote laser-induced plasma spectrometry for elemental analysis of samples of environmental interest. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(11):1479, 2004.
- [105] Cristina López-Moreno, Santiago Palanco, and J. Javier Laserna. Calibration transfer method for the quantitative analysis of high-temperature materials with stand-off laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(11):1275–1279, 2005.
- [106] Cristina López-Moreno, Santiago Palanco, J. Javier Laserna, Frank DeLucia Jr, Andrzej W. Miziolek, Jeremy Rose, Roy A. Walters, and Andrew I. Whitehouse. Test of a stand-off laser-induced breakdown spectroscopy sensor for the detection of explosive residues on solid surfaces. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(1):55, 2006.
- [107] Lucas and et al. Method and apparatus for molten material analysis by laser induced breakdown spectroscopy, 2002.
- [108] P. Lucena, A. Do na, L.M. Tobaría, and J.J. Laserna. New challenges and insights in the detection and spectral identification of organic explosives by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 66(1):12–20, 2011.
- [109] Nancy J. McMillan, Russell S. Harmon, Frank C. De Lucia, and Andrzej M. Miziolek. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of minerals: Carbonates and silicates. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(12):1528–1536, 2007.
- [110] T. Meinfelder and U. Richers. Entsorgung der schlacke aus der thermischen restabfallbehandlung. *Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrums Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft*, -:83, 2008.
- [111] Dieter Meschede. *Optik, Licht und Laser*. Number 3. Auflage. Vieweg+Teubner Verlag, 2008.
- [112] M. Milan, P. Lucena, L. M. Cabalin, and J. J. Laserna. Depth profiling of phosphorus in photonic-grade silicon using laser-induced breakdown spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 52(3):444–448, 1998.
- [113] Andrzej W. Miziolek, Vincenzo Palleschi, and Israel Schechter. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*. cambridge university press, 2006.

- [114] K. Müller and H. Stege. Evaluation of the analytical potential of laser-induced breakdown spectrometry (libs) for the analysis of historical glasses. *Archaeometry*, 45(Part 3):421–433, 2003.
- [115] Maike Müller, Igor Gornushkin, Stefan Florek, David Mory, and Ulrich Panne. Approach to detection in laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 79:4419–4426, 2007.
- [116] Chase A. Munson, Frank C. De Lucia Jr., Thuvan Piehler, Kevin L. McNesby, and Andrzej W. Miziolek. Investigation of statistics strategies for improving the discriminating power of laser-induced breakdown spectroscopy for chemical and biological warfare agent simulants. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(60):1217–1224, 2005.
- [117] nasa.gov. Msl science corner: Chemistry & camera (chemcam), August 2012. [Abgerufen am 13.08.2012].
- [118] Hideaki Niki, Takashi Yasuda, and Iwao Kitazima. Measurement technique of boron isotopic ratio by laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 35(1):34–39, 1998.
- [119] NIST. Constants of diatomic molecules. [Abgerufen am 10.12.2012].
- [120] NIST. A guide to the nist chemistry webbook. [Abgerufen am 28.02.2013].
- [121] R. Noll, R. Sattmann, V. Sturm, S. Lungen, and H. J. von Wachtendonk. Schnelle multielement-analyse in der stahlschmelze mit laserinduzierter emissionspektrometrie. *Stahl und Eisen*, 117:57–62, 1997.
- [122] Reinhard Noll. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - Fundamentals and Applications*. Springer, 2012. ISBN: 9783642206672.
- [123] Reinhard Noll, Holger Bette, Adriane Brysch, Marc Kraushaar, Ingo Mönch, Laszlo Peter, and Volker Sturm. Laser-induced breakdown spectrometry - applications for production control and quality assurance in the steel industry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(6):637–649, 2001.
- [124] S. Y. Oh, Fang Yu Yueh, Jagdish P. Singh, Connie C. Herman, and Kristine Zeigler. Preliminary evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for slurry samples. *Spectrochimica Acta Part B*, 64:113–118, 2009.
- [125] Outokumpu Research Oy. Hsc chemistry, version 5.11.
- [126] L. Paksy, B. Németh, A. Lengyel, L. Kozma, and J. Czekkele. Production control of metal alloys by laser spectroscopy of the molten metals. part i. preliminary investigations. *Spectrochimica Acta Part B*, 51(Issue 2):279–290, 1996.

- [127] S. Palanco, D. Cabalin Romero, and J. J. Laserna. Infrared laser ablation and atomic emission spectrometry of stainless steel at high temperatures. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14:1883–1887, 1999.
- [128] S. Palanco, S. Conesa, and J. J. Laserna. Analytical control of liquid steel in an induction melting furnace using a remote laser induced plasma spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(Issue: 4):462–467, 2004.
- [129] Santiago Palanco and Javier Laserna. Remote sensing instrument for solid samples based on open-path atomic emission spectrometry. *Review of Scientific Instruments*, 75(6):2068–2074, 2004.
- [130] U. Panne, M. Clara, C. Haisch, and R. Niessner. Analysis of glass and glass melts during the vitrification of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. part ii. process analysis. *Spectrochimica Acta Part B*, 53(Issue 14):1969–1981, 1998.
- [131] U. Panne, C. Haisch, M. Clara, and R. Niessner. Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. part i: Normalization and plasma diagnostics. *Spectrochimica Acta Part B*, 53(Issue 14):1957–1968, 1998.
- [132] U. Panne, R. E. Neuhauser, C. Haisch, H. Fink, and R. Niessner. Remote analysis of a mineral melt by laser-induced plasma spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 56(3):375–380, 2002.
- [133] Europäisches Parlament. Richtlinie 2008/98/eg, 11 2008. [Abgerufen am 08.12.2013].
- [134] C. Pasquini, J. Cortez, L. M. C. Silva, and F. B. Gonzaga. Laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18(3):463–512, 2007.
- [135] R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon. *The Identification of Molecular Spectra*. Chapman and Hall, 1976.
- [136] L. Peter, V. Sturm, and R. Noll. Liquid steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet. *Applied Optics*, 42(Issue 30):6199–6204, 2003.
- [137] G. Pfrang-Stotz and J. Reichelt. Einfluss geänderter Stoffströme in der Abfallwirtschaft auf die zukünftige Qualität und die Verwertungsmöglichkeiten von Müllverbrennungsschlacken. *Wissenschaftliche Berichte, -(FZKA-7025):326*, 2005.
- [138] A.E. Pichahchy, D.A. Cremers, and M.J. Ferris. Elemental analysis of metals under water using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 52(1):25–39, 1997.
- [139] Edward H. Piepmeier and H. V. Malmstadt. Q-switched laser energy absorption in the plume of an aluminum alloy. *Anal. Chem.*, 41(6):700–707, 1969.

- [140] Awadhesh K. Rai, Fang Y. Yueh, Jagdish P. Singh, and Hansheng Zhang. High temperature fiber optic laser-induced breakdown spectroscopy sensor for analysis of molten alloy constituents. *Review of Scientific Instruments*, 73(10):3589–3599, 2002.
- [141] B. Rashid, R. Ahmed, R. Ali, and M. A. Baig. A comparative study of single and double pulse of laser induced breakdown spectroscopy of silver. *Physics of Plasmas*, 18(7):7, 2011.
- [142] Pascal Richet. Heat capacity of silicate glasses. *Chemical Geology*, 62(1-2):111–124, 1987.
- [143] Pascal Richet and Yan Bottinga. Glass transitions and thermodynamic properties of amorphous SiO_2 , $\text{NaAlSi}_n\text{O}_{2n+2}$ and KAlSi_3O_8 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(3):453–470, 1984.
- [144] Erwin Riedel and Christoph Janiak. *Anorganische Chemie*, volume 5. DeGruyter, 2002.
- [145] E. Rodriguez-Celis, I. Gornushkin, U. Heitmann, J. Almirall, B. Smith, J. Winefordner, and N. Omenetto. Laser induced breakdown spectroscopy as a tool for discrimination of glass for forensic applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391(5):1961–1968, 2008.
- [146] Richard E. Russo, Alexander A. Bol’shakov, Xianglei Mao, Christopher P. McKay, Dale L. Perry, and Osman Sorkhabi. Laser ablation molecular isotopic spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 66(2):99–104, 2011.
- [147] B. Sallé, J.-L. Lacour, P. Mauchien, P. Fichet, S. Maurice, and G. Manhés. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in a simulated martian atmosphere. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(3):301–313, 2006.
- [148] B. Sallé, P. Mauchien, and S. Maurice. Laser-induced breakdown spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects. *Spectrochimica Acta Part B*, 62:739 – 768, 2007.
- [149] Béatrice Sallé, Jean-Luc Lacour, Evelyne Vors, Pascal Fichet, Sylvestre Maurice, David A. Cremers, and Roger C. Wiens. Laser-induced breakdown spectroscopy for mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(9):1413–1422, 2004.
- [150] R. Sangines, H. Sobral, and E. Alvarez-Zauco. The effect of sample temperature on the emission line intensification mechanisms in orthogonal double-pulse laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 68(0):40–45, 2012.

- [151] Robert De Saro and Arel Weisberg. Apparatus and method for in situ, real time measurements of properties of liquids, 2004.
- [152] R Sattmann, V. Sturm, and R. Noll. Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple q-switch nd:yag laser pulses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28(10):2181, 1995.
- [153] Horst Scholze. *Glass: nature, structure, and properties*. Springer-Verlag, 1991.
- [154] Peter C. Schultz. Optical absorption of the transition elements in vitreous silica. *Journal of the American Ceramic Society*, 57(7):309–313, 1974.
- [155] Wolfgang Sdorra, Jürgen Brust, and Kay Niemax. Basic investigations for laser microanalysis: IV. the dependence on the laser wavelength in laser ablation. *Microchimica Acta*, 108(1):1–10, 1992.
- [156] S.K. Sharma, A.K. Misra, P.G. Lucey, R.C. Wiens, and S.M. Clegg. Combined remote LIBS and raman spectroscopy at 8.6 m of sulfur-containing minerals, and minerals coated with hematite or covered with basaltic dust. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68(4):1036–1045, 2007.
- [157] J.B. Simeonsson and A.W. Miziolek. Spectroscopic studies of laser-produced plasmas formed in co and co2 using 193, 266, 355, 532 and 1064 nm laser radiation. *Applied Physics B*, 59(1):1–9, 1994.
- [158] Jean-Baptiste Sirven, Béatrice Sallé, Patrick Mauchien, Jean-Luc Lacour, Sylvestre Maurice, and Gérard Manhès. Feasibility study of rock identification at the surface of mars by remote laser-induced breakdown spectroscopy and three chemometric methods. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22(12):1471, 2007.
- [159] Peter L. Smith, Claas Heise, Jim R. Esmond, and Robert L. Kurucz. Kurucz database, Mai 2012. [Abgerufen am 31.05.2012].
- [160] Kyuseok Song, Yong-Ill Lee, and Joseph Sneddon. Applications of laser-induced breakdown spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews*, 32(3):183–235, 1997.
- [161] L. St-Onge, V. Detalle, and M. Sabsabi. Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental nd:yag laser pulses. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(1):121–135, 2002.
- [162] L. St-Onge, M. Sabsabi, and P. Cielo. Analysis of solids using laser-induced plasma spectroscopy in double-pulse mode. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(3):407–415, 1998.
- [163] Gotthard Staats and Siegfried Noack. *Qualitätssicherung in der Analytik - Die Rekonstitution*. Gotthard Staats and Siegfried Noack, 1996.

- [164] D. N. Stratis, K. L. Eland, and S. M. Angel. Dual-pulse libs using a pre-ablation spark for enhanced ablation and emission. *Applied Spectroscopy*, 54(9):1270–1274, 2000.
- [165] V. Sturm, L. Peter, I. Mönch, H. Bette, and R. Noll. Libs applications for production control in steel industries. *Applied Spectroscopy*, 54:1275–1278, 2000.
- [166] V. Sturm, L. Peter, and R. Noll. Steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet. *Applied Spectroscopy*, 54(Issue 9):1275–1278, 2000.
- [167] V. Sturm, J. Vrenegor, R. Noll, and M. Hemmerlin. Bulk analysis of steel samples with surface scale layers by enhanced laser ablation and libs analysis of c, p, s, al, cr, cu, mn and mo. *JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY*, 19(Issue: 4):451–456, 2004.
- [168] Gustav Tammann. *Der Glaszustand*. L. Voss, 1933.
- [169] C.Z. Tan and J. Arndt. Temperature dependence of refractive index of glassy sio2 in the infrared wavelength range. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61(8):1315–1320, 2000.
- [170] Markandey M. Tripathi, Kemal E. Eseller, Fang-Yu Yueh, and Jagdish P. Singh. Multivariate calibration of spectra obtained by laser induced breakdown spectroscopy of plutonium oxide surrogate residues. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(64):1212–1218, 2009.
- [171] José M. Vadillo, Pedro L. García, Santiago Palanco, D. Romero, José M. Baena, and J. Javier Laserna. Remote, real-time, on-line monitoring of high-temperature samples by noninvasive open-path laser plasma spectrometry. *Analytical and Bio-analytical Chemistry*, 375(8):1144–1147, 2003.
- [172] José M. Vadillo and J. Javier Laserna. Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(2):147–161, 2004.
- [173] José M. Vadillo, S. Palanco, M. D. Romero, and J. J. Laserna. Applications of laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) in surface analysis. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 355(7-8):909–912, 1996.
- [174] Werner Vogel. *Struktur und Kristallisation der Gläser*, volume 2. Auflage. VEB Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie, 1971.
- [175] Karl Willy Wagner. Elektroöfen in der metallurgie. *Naturwissenschaften*, 29(44):663–669, 1941.
- [176] E. S. Watson. Patent us3263484 - differential microcalorimeter, 1966.

- [177] Roy M. Waxler and G.W. Cleek. The effect of temperature and pressure on the refractive index of some oxide glasses. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A: Physics and Chemistry*, 77A:755–763, 1973.
- [178] Gerd Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 4. Auflage*, volume 4. Wiley-VCH, 1997.
- [179] Sy-Bor Wen, Xianglei Mao, and Richard E. Russo. Comment on three-dimensional analysis of laser induced plasmas in single and double pulse configuration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(6):870–872, 2005.
- [180] Roger C. Wiens, Shiv K. Sharma, Justin Thompson, Anupam Misra, and Paul G. Lucey. Joint analyses by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and raman spectroscopy at stand-off distances. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(10):2324–2334, 2005.
- [181] J. D. Winefordner, I. B. Gornushkin, T. Correll, E. Gibb, B. W. Smith, and N. Omenetto. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, libs, a future super star. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(9):1061–1083, 2004.
- [182] Guozhu Ye, Eric Burström, Michael Kuhn, and Jacques Piret. Reduction of steel-making slags for recovery of valuable metals and oxide materials. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 32(1):7–14, 2003.
- [183] J.-I. Yun. *Entwicklung einer Laser-induzierten Breakdown-Spektroskopie zur Charakterisierung von Glasschmelzen und aquatischen Kolloiden*. PhD thesis, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 2001.
- [184] Jong-Il Yun, Reinhardt Klenze, and Jae-Il Kim. Laser-induced breakdown spectroscopy for the on-line multielement analysis of highly radioactive glass melt. part i: Characterization and evaluation of the method. *Applied Spectroscopy*, 56(Issue 4):437–448, 2002.
- [185] Jong-Il Yun, Reinhardt Klenze, and Jae-Il Kim. Laser-induced breakdown spectroscopy for the on-line multielement analysis of highly radioactive glass melt simulants. part ii: Analyses of molten glass samples. *Applied Spectroscopy*, 56(Issue: 7):852–858, 2002.
- [186] W. H. Zachariasen. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10):3841–3851, 1932.
- [187] Nikita B. Zorov, Alexander A. Gorbatenko, Timur A. Labutin, and Andrey M. Popov. A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(8):642–657, 2010.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematisierte Plasmaemission und Energieniveauschema der Atom- oder Ionenemission.	5
2.2	Schemas der wichtigsten Doppelpuls-Konfigurationen	9
2.3	Schematischer Aufbau eines Czerny-Turner-Monochromators (links) und eines Echelle-Spektrometers (rechts, nach [19]).	15
2.4	Schema eines Newton-Teleskops	16
2.5	Schema eines Spiegelteleskops vom Cassegrain-Typ	16
2.6	Schema der verschiedenen Zugänge zu einer Schmelze. a) Messung der Oberfläche durch eine Öffnung im Deckel, b) Verwendung einer Sonde oder Rohrs, c) Zugang von der Seite des Schmelzbades.	17
2.7	Schema des Raumwinkels, in welchen Licht mit einem optischen Bauteil des Durchmessers D und der Brennweite f gesammelt werden kann. . .	18
2.8	Schematischer Aufbau eines Lichtbogenofens, nach [96]	23
2.9	Ellingham-Diagramm von Redox-Teilreaktionen. Daten aus der elektronischen Datenbank [125]	25
2.10	Schematische Darstellung der Struktur eines Quarzkristalls (links), Quarzglas (Mitte) und Natronsilicatglas (rechts), Abbildungen aus [174].	27
2.11	Schema des Volumens eines Glases in Abhängigkeit von der Temperatur (nach [153]).	29
3.1	Schema des verwendeten Lichtbogenofens. Beschriftung: 1 Schmelzgefäß, 2 Graphitelektroden, 3 Rohr für die Abgas-Absaugung, 4 Kühlwassermantel, 5 Ofendeckel, 6 Beschickungsöffnung, 7 Gießöffnung und -rinne, 8 Stromzuführung, nach [3].	31
3.2	Ansicht des Lichtbogenofens. Die Gießrinne ist unten im Bild zu erkennen, die Elektroden darüber als vertikale Stäbe in der Mitte des Bildes. Im Hintergrund befinden sich Handling-Anlage und die Stromversorgung des LBOs.	31
3.3	Graphitstäbe zur Zündung des Lichtbogens, die gerade aus der Schmelze entfernt wurden. Darüber sind drei abgesägte Spitzen abgenutzter Elektroden zu sehen.	32
3.4	Ansicht durch einen Flansch auf eine der eingetauchten Elektroden im ausgeschalteten Zustand.	32
3.5	Bild der hergestellten Glasstandards in ihren Korundtiegeln.	37
4.1	Simulierte Kalibrierkurve unter Verwendung der Intensität der Linie Mn(I) 403.076 nm.	46

Abbildungsverzeichnis

4.2	Simulierte Kalibrierkurve des Verhältnisses Mn(I) 403.076 nm / Ca(I) 429.899 nm.	46
4.3	Simulierte Kalibrierung der Linie Mn(I) 403.076 nm im Konzentrationsbereich 0.04 % bis 0.1 % Mangan im Plasma.	47
4.4	Simulierte Kalibrierung des Verhältnisses Mn(I) 403.076 nm zu Ca(I) 429.899 nm im Konzentrationsbereich 0.04 % bis 0.1 % Mangan im Plasma.	47
4.5	Kreuzvalidierung mit 10 simulierten Proben unterschiedlicher Plasmatemperatur.	48
4.6	Berechnete Kalibrierung der Linie Zn(I) 481.0528 nm mit der Intensität. .	48
4.7	Berechnete Kalibrierung mit dem Intensitätsverhältnis Zn(I) 481.0528 nm / Ca(I) 429.899 nm.	48
4.8	Schema und Aufteilung des mobilen LIBS-Wagens und der Komponenten.	51
4.9	Schema des experimentellen Aufbaus der Optik.	53
4.10	Schema der zeitlichen Vorgänge bei Nutzung einer CCD-Kamera mit mechanischem Chopper.	54
4.11	Signal des Lasers bei unterschiedlichen Software-Delay-Einstellungen .	54
4.12	Software-Delay-Einstellungen des VIS-Armes des Spektrometers	54
4.13	LIBS-Intensität der Messung von festem Glas mit 100 mJ Pulsenergie . .	56
4.14	Standardabweichung der Messung von festem Glas mit 100 mJ Pulsenergie	56
4.15	Relative Standardabweichung von festem Glas mit 100 mJ Pulsenergie .	57
4.16	Relative Standardabweichung von festem Glas mit 200 mJ Pulsenergie .	57
4.17	RSD von flüssiges Glas mit 100 mJ Pulsenergie	57
4.18	RSD von flüssigem Glas mit 200 mJ Pulsenergie	57
4.19	Zwei Messungen der Intensität der Linie Al(I) 396.157 nm pro Einzelpuls bei festem Aluminium.	58
4.20	Zwei Messungen der Intensität der Linie Al(I) 396.157 nm pro Einzelpuls an festem Glas.	58
4.21	Intensität der Linie Al(I) 396.157 nm pro Einzelpuls bei flüssigem Aluminium.	59
4.22	Intensität der Linie Al(I) 396.157 nm pro Einzelpuls der Glasschmelze. .	59
4.23	Signalverstärkung in Abhängigkeit zur IPD von festem Glas.	62
4.24	Signalverstärkung in Abhängigkeit zur IPD von flüssigem Glas.	62
4.25	Vergleich der Verstärkungen durch Doppelpuls von festem und flüssigem Glas	62
4.26	Linienintensität einer Ca-Linie und Rauschen neben der Linie von festem Glas	63
4.27	SNR von festem Glas in Abhängigkeit von der DT	64
4.28	SNR von flüssigem Glas in Abhängigkeit von der DT	64
4.29	Kalibriergeraden gemessen an festem Glases von Mangan (a), Eisen (b), Nickel (c) und Zink (d).	65
4.30	Kalibriergeraden des flüssigen Glases von Mangan (a), Eisen (b), Nickel (c) und Zink (d).	66

Abbildungsverzeichnis

4.31 Vergleich zwischen der Intensität (links) und der normierten Intensität (rechts) einer Messung an flüssigem Glas, gezeigt sind beispielhaft zwei Linien von Zink.	68
4.32 Kalibriergeraden verschiedener Vanadiumlinien an festen Proben im Vergleich	69
4.33 Leave-One-Out-Kreuzvalidierung für die Kalibrierungen von Eisen und Mangan	70
4.34 Kreuzvalidierung für die Kalibrierungen von Nickel und Zink	71
4.35 Die normierten Intensitäten der Linien Fe(I) 358.119 nm und Mn(I) 403.076 nm (links) und Ni(I) 341.476 nm und Zn(I) 481.053 nm (rechts) gemessen an festem (Abszisse) und flüssigen Glas (Ordinate).	72
4.36 Die per Ein-Punkt-Kalibrierung und Kalibrierungstransfer berechneten Konzentrationen in Abhängigkeit von den bekannten Elementkonzentrationen der Linien Fe(I) 358.119 nm, Mn(I) 403.076 nm (links) und Ni(I) 341.476 nm, Zn(I) 481.053 nm (rechts)	74
4.37 Vergleich zwischen den Kalibriergeraden des Feststoffs und der Flüssigkeit mit den normierten Intensitäten	75
4.38 Die Konzentrationen in flüssigem Glas berechnet mit einer Kalibrierung aus festen Standards in Abhängigkeit von den bekannten Elementkonzentrationen der Linien Fe(I) 358.119 nm und Mn(I) 403.076 nm (links) und Ni(I) 341.476 nm und Zn(I) 481.053 nm (rechts)	76
4.39 Auftragung der relativen Abweichungen aus der Quantifizierung der beiden Methoden gegen die prozentualen Unterschieden der oberen Energieniveaus	78
4.40 Molekülemissionen von AlO, Ausschnitt aus einem LIBS-Spektrum. . .	80
4.41 Detail aus Abb. 4.40, die Rotationsübergänge der Rotations-Schwingungsbande sind spektral aufgelöst.	80
4.42 Experimentelles LIBS-Spektrum von Aluminiumoxid.	82
4.43 Simulation des gleichen Ausschnitts.	82
4.44 Ausschnitt des experimentellen Spektrums von AlO.	82
4.45 Simuliertes Spektrum.	82
4.46 Experimentelles Spektrum mit den Banden von CaCl.	83
4.47 Experimentelles Spektrum von MgO.	84
4.48 Simulation der MgO-Emissionen, gezeigter Übergang: $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$. . .	84
4.49 Experimentelles Spektrum der Banden von YO.	84
4.50 Simulation der Banden von YO, gezeigter Übergang: $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$. . .	84
4.51 Ausschnitt des Spektrums, welches Molekülbanden von ZrO zeigt. . .	85
4.52 Gleicher Ausschnitt des Spektrums, simuliert. Berechnet wurden die Übergänge $b^3\Phi - a^3\Delta$ und $c^3\Pi - a^3\Delta$	85
4.53 Kalibriergerade mit einer optisch dichten Atomlinie.	86
4.54 Kalibriergerade mit Emissionsbanden des Moleküls AlO.	86
4.55 DSC-Kurven des verwendeten Glases, eingezeichnet sind die Onsets der Phasenübergänge (blaue Punkte) und die erste Ableitung der Kurve (schwarz)	88

Abbildungsverzeichnis

4.56	Intensität der Linien Ca(I) 429.899 nm, Fe(I) 358.119 nm und Mn(I) 403.076 nm in Abhängigkeit von der Temperatur	89
4.57	Vergleich von Einzelpuls-Spektren bei Raumtemperatur (schwarz) und 1145 °C (rot, rechte Ordinate).	89
4.58	Auf Ca(I) 429.899 nm normierte Intensität in Abhängigkeit der Proben-temperatur	89
4.59	Temperaturabhängigkeit der normierten Intensität einer Nickel- und ei-ner Zink-Linie	89
4.60	Auftragung der Anzahl der detektierten Plasmen gegen die Bestrah-lungsstärke des Lasers zur Bestimmung der zur Plasmabildung benötig-ten Bestrahlungsstärke	91
4.61	Für die Plasmabildung benötigte Bestrahlungsstärke von Glas in Abhän-gigkeit von der Proben-temperatur	91
4.62	Schematischer Aufbau der Reflexionsmessungen	93
4.63	Gemessene Reflexion in % bei 1064 nm von Glas	94
4.64	Typischer Verlauf der Viskosität von Gläsern (entnommen aus [153]) . .	95
4.65	Signalintensität von LIBS an Glas, in Abhängigkeit von der Temperatur	95
4.66	Signalverstärkung der Linie Mn(I) 403.076 nm durch Doppelpuls bei Raumtemperatur bis 550 °C	96
4.67	DP-Verstärkung der Linie Mn(I) 403.076 nm bei 740 °C und 840 °C	96
4.68	DP-Verstärkung der Linie Mn(I) 403.076 nm bei 890 °C bis 990 °C	96
4.69	DP-Verstärkung der Linie Mn(I) 403.076 nm bei 1040 °C und 1145 °C . .	96
4.70	Plot der Signalverstärkung nach Interpulszeit und Temperatur	97
4.71	Schematischer Aufbau am Lichtbogenofen.	100
4.72	Foto des Aufbaus am Lichtbogenofen mit Blick auf den Wagen, den Plan-spiegel und das Teleskop.	101
4.73	Hervorhebung der optischen Elemente und Einzeichnung der optischen Wege von Laser (rot) und Plasmalicht (weiß).	101
4.74	Kalibriergeraden von verschiedenen Linien des Eisens, gemessen im Lichtbogenofen an festen Glasproben	102
4.75	Kalibriergeraden von Mangan, gemessen im Lichtbogenofen	102
4.76	Kalibriergeraden von Nickel, gemessen im Lichtbogenofen	102
4.77	Vergleich zwischen den Kalibriergeraden von Mn (I) 403.076 nm (links) und Fe (I) 358.119 nm (rechts) gemessen im Lichtbogenofen (rot) und im kleineren Laborofen (schwarz).	103
4.78	Verlauf der Signalintensität der Linie Mn(I) 401.81 nm während der Schmelze	105
4.79	Verlauf der auf Ca(I) 429.899 nm normierten Intensität der Linie Mn(I) 401.81 nm während der Schmelze	105
4.80	Kalibrierkurven von drei Mangan-Linien	106
4.81	LIBS-Messung der erstarrten, erkalteten Löffelproben (grau) im Vergleich zu den Ergebnissen der portablen RFA (grün)	106
4.82	Schema des Rohrs zum Einblasen von Petrolkoks mit Argon	107
4.83	Foto des Einblasvorgangs	107

Abbildungsverzeichnis

4.84	Verlauf des normierten LIBS-Signals während der Schmelze	108
4.85	Vergleich der durch verschiedene Methoden erhaltenen Konzentrationen von Mangan	108
4.86	Verlauf der Signale von Cr(I) 492.227 und 524.756 nm während der Schmelze.	110
4.87	Kalibriergeraden dreier Cr-Linien	111
4.88	Verlauf der Konzentration während der Reduktion. Die Werte wurden mit den Messwerten von LIBS berechnet.	111
4.89	Vergleich der Chromkonzentration im Verlauf der Schmelze gemessen mit LIBS (grüne Dreiecke) und Referenzmethoden.	112
4.90	Vergleich der normierten Konzentrationen	112
4.91	Foto der geborgenen metallischen Phase vom Boden des Tiegels.	114
4.92	Foto eines Bruchstücks der mineralischen Phase, die sich über der metallischen befand. Es sind noch metallische Einschlüsse zu erkennen.	114
4.93	Theoretische Konzentration an Chrom, wenn jeweils eines der zugesetzten Reduktionsmittel quantitativ umgesetzt worden wäre.	116
4.94	Konzentrationsverläufe von Chrom aus Messungen zum Vergleich mit berechneten Verläufen unter Einbeziehung der Effizienz der Reduktionsmittel. Zur visuellen Separation der Kurven wurden unterschiedliche Skalierungen gewählt.	116
4.95	Schematische Darstellung des Messrohres. Links ist die Rohrführung abgebildet, rechts die Rohrhalterung, in die das Graphitrohr eingespannt wurde.	118
4.96	Foto des Messrohrs, welches am Flansch des Ofendeckels befestigt ist.	118
4.97	Beispielspektrum der Lichtbogenemission	120
4.98	Auftragung der Linienintensität im Lichtbogen nach der Konzentration.	120
4.99	Auftragung der Intensität zweier Mn-Linien, normiert mit der Molekülemission von CN 388.3 nm.	120
4.100	Vergleich zwischen LIBS- und Bogenemission der Linien von Ca und Al um 395 nm. Man beachte die unterschiedlichen Skalierungen der Ordinaten.	121
4.101	Verlauf des normierten Signals der Bogenmessung.	121

Tabellenverzeichnis

2.1	Typische Konzentrationen der Schwermetallgehalte in MV-Schlacken in ppm (aus [137])	21
3.1	Lösung zum Aufschluss der Schlacke-Proben	33
3.2	Elementgehalte der Glasstandards für die Kalibrierungen und Optimierung. Konzentrationsangaben in Massenprozent	37
3.3	Zusammensetzung des verwendeten Schleifschlammes	38
4.1	Übersicht und spektrale Parameter der zur Simulation verwendeten Linien	46
4.2	Nachweisgrenzen von festem und flüssigem Glas, gemessen mit den Linienhöhen	67
4.3	Nachweisgrenzen von festem und flüssigem Glas, gemessen mit den Linienhöhen, normiert auf Ca(I) 429.899 nm	68
4.4	Korrigierte Bestimmtheitsmaße, Nachweisgrenzen und lineare Bereiche von einigen Vanadiumlinien	70
4.5	Übersicht über die Abweichungen der zwei Kalibrierungsmethoden mit Angabe der niedrigsten Konzentration und der prozentualen Abweichung der jeweiligen Linienparameter von der Normierungs-Linie Ca(I) 429.899 nm	77
4.6	Spektrale Daten der verwendeten Atomlinien	78
4.7	Gemessene Molekülemissionen	81
4.8	Nachweisgrenzen des LIBS-Systems am Lichtbogenofen unter Verwendung der Linienhöhen, gemessen mit dotierten Glasstandards	104
4.9	Stoffzugaben während der Schmelze und die daraus berechnete Konzentration von Mangan	105
4.10	Stoffzugaben während der Schmelze	108
4.11	Massenbilanz des Reduktionsversuchs von Chrom	113
4.12	Zusammensetzung der Metallphase aufgeschlüsselt in die verschiedenen Fundorte, in %	115
4.13	Reduktions-Effizienz den unterschiedlichen Messmethoden zufolge, in %.	116

Publikationsliste

Konferenzbeiträge

Ch. Adam, B. Adamczyk, R. Brenneis, M. Ostermann, M. Michaelis, A.-M. Matiaske, M. Maiwald, U. Panne, *In-situ Prozessanalytik im Lichtbogenofen zur Rückgewinnung von Rohstoffen*, 4. Kolloquium Arbeitskreis Prozessanalytik, Basel 2008, Poster

Ostermann, M., Michaelis, M., Adam C., Adamczyk, B., Brenneis, R., Matiaske, A.-M., Maiwald, M., Panne, U. *In-situ Prozessanalytik im Lichtbogenofen zur Rückgewinnung von Rohstoffen*, Anakon Berlin, 2009, Poster

A.-M. Matiaske, O. Ehlert, Christoph Scholz, Igor Gornushkin, U. Panne, *Ein neues mobiles Doppelpuls LIBS-System für Fernanalyse und Prozessanalytik in industrieller Umgebung*, GDCh-Kolloquium Prozessanalytik Göttingen, November 2009, Poster

O. Ehlert, A.-M. Matiaske, R. Brenneis, M. Ostermann, M. Michaelis, I. Gornushkin, M. Maiwald, F.-G. Simon, U. Panne U., C. Adam, *Laser-Induzierte Breakdown-Spektroskopie für die Online-Analytik am Lichtbogenofen*, ProcessNet Jahrestreffen, 17.-19.02.2010, Magdeburg, Vortrag

Anna - Maria Matiaske, Christoph Scholz, Oliver Ehlert, Igor Gornushkin, Ulrich Panne, *A Remote Double pulse LIBS investigation on solid and liquid glass doped with metal oxides*, 6th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy LIBS 2010, Memphis Tennessee, September 2010, Poster

Anna - Maria Matiaske, Christoph Scholz, Oliver Ehlert, Igor Gornushkin, Michael Maiwald, Ulrich Panne, *A Remote Double Pulse LIBS Investigation on Solid and Liquid Glass Doped with Metal Oxides*, Anakon 2011, Zürich, März 2011, Poster

A.-M. Matiaske, I. B. Gornushkin, U. Panne, *Double Pulse LIBS for Analysis of Molten Glass*, 6th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy EMSLIBS 2011, September 2011 Izmir/Turkey, Vortrag

A.-M. Matiaske, J. Riedel, I. Gornushkin, U. Panne, *Laser-induzierte Plasmaspektroskopie zur Prozessanalytik an Schlacken im elektrischen Lichtbogenofen*, Anakon 2013, Essen, Poster

Publikationen

A.-M. Matiaske, I. B. Gornushkin, U. Panne, *Double Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Analysis of Molten Glass*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, Vol. 402, p. 2597-2606

Prasoon K. Diwakar, Kristofer H. Loper, Anna-Maria Matiaske, and David. W. Hahn Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of micro- and nanoparticles, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, Vol. 27, p. 1110-1119

In Vorbereitung

Anna-Maria Matiaske, Jens Riedel, Igor Gornushkin, U. Panne, Christian Adam, Rudolf Brenneis, Burkart Adamczyk, *Process Analysis with Laser Induced Breakdown Spectroscopy in the Electric Arc Furnace*, in Vorbereitung

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den

Anna-Maria Matiaske